This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

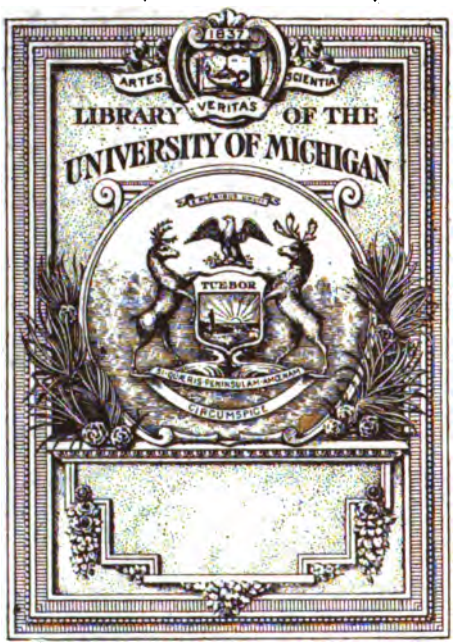
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

B 453603


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
CIRCUMSPICE

Chemical L
QD
131
.P85

CHEMISCH-TECHNISCHE ANALYSE.

HANDBUCH

DER

ANALYTISCHEN UNTERSUCHUNGEN

ZUR

BEAUFSICHTIGUNG

DES

CHEMISCHEN GROSSBETRIEBES.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

2 c 8

CHEMISCH-TECHNISCHE ANALYSE.

HANDBUCH

DER

ANALYTISCHEN UNTERSUCHUNGEN

ZUR

BEAUFSICHTIGUNG

DES

CHEMISCHEN GROSSBETRIEBES.

Unter Mitwirkung

von

L. Aubry, W. Avenarius, C. Deite, M. Delbrück, L. Drehschmidt, C. Engler, R. Gnehm, C. Heinzerling, A. Hilger, A. Jena, A. Ledebur, C. Lintner, S. Marasse, W. Michaelis, F. Muck, M. Müller, J. Philipp, C. Rudolph, H. Schwarz, P. Wagner, A. Weinhold, H. Zwick,

herausgegeben

von

Dr. JUL. POST,

Professor an der Universität zu Göttingen.

MIT 184 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1882.

Alle Rechte vorbehalten.

VORWORT.

Das vorliegende Buch ist aus dem Bedürfniss hervorgegangen, eine zuverlässige Zusammenstellung der im chemischen Fabrikbetriebe gebräuchlichen Untersuchungsmethoden zu besitzen.

Es giebt ja bereits eine Reihe vortrefflicher Werke, welche von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend, die Prüfung und Werthermittelung der von der Natur und der Industrie gelieferten Erzeugnisse lehrt, wir haben aber noch kein Buch, das, den einzelnen chemischen Industrien sich gleichsam anschmiegend, ein Bild derjenigen Untersuchungsmethoden gebe, welche die Praxis als die gerade für ihr Bedürfniss brauchbarsten und geeignetesten herausgebildet hat.

Die bei den analytisch-technischen Arbeiten maassgebenden Gesichtspunkte sind bekanntlich häufig wesentlich verschieden von denjenigen, welche für rein wissenschaftliche oder sonstige Zwecke in Frage kommen. Es handelt sich dabei jedoch nicht nur allgemein, wie man häufig ausgesprochen findet, um ein rascheres und leichteres Arbeiten auf Kosten der Genauigkeit der Ergebnisse. Die Bestimmungen des Gehaltes an Edelmetall in Erzen und Hüttenproducten z. B. gehören wohl zu den schärfsten, welche überhaupt gemacht werden. Wie für die gesammte Leitung des Betriebes, so ist auch für die Beaufsichtigung der chemischen Vorgänge in demselben in erster Linie stets maassgebend für den Techniker der wirthschaftliche Charakter seiner Thätigkeit. Dieser kann allerdings unter Umständen selbst Pauschanalysen zulassen, ja zur Zeitersparniss sogar gebieten; er drängt eben den Chemiker in die Rolle eines — wenn auch ersten und unentbehrlichen — Gehülfen.

Um den eben dargelegten Ansprüchen zu genügen, durfte ein Handbuch der Untersuchungen im chemischen Grossbetriebe nicht von einem Einzelnen abgefasst werden, es musste vielmehr eine Sammlung von Einzelbeschreibungen bieten, welche von solchen bewährten Fachmännern geliefert waren, die sich eingehend mit den analytischen Arbeiten innerhalb eines Industriezweiges selbst zu beschäftigen Gelegenheit hatten. Nur da, wo die Literatur bereits vereinzelt Arbeiten dieser Art bot, oder wo ein Berichterstatter in directer Beziehung mit der Praxis, ihren Leitern und Chemikern stand, konnte von dieser Regel abgesehen werden [1]). Dieser Forderung ist, wie ein Blick auf das nebenstehende Mitarbeiterverzeichniss sowie in das Buch selbst zeigt, genügt worden.

Zur Erleichterung für die Benutzung des Werkes war es geboten, eine Gleichartigkeit in der Behandlung der einzelnen Capitel anzustreben. Soweit dies, angesichts der Verschiedenartigkeit der einzelnen Industrien, dem verschiedenen Grade der Ausbildung, welchen die analytischen Methoden bislang erfahren haben, und endlich der verschiedenen Schreib- und Behandlungsweise der Berichterstatter möglich war, ist es geschehen. Jedes Capitel behandelt einen Industriezweig und zerfällt in die drei Hauptttheile: „Rohstoff", „Betrieb", „Erzeugniss", denen als orientirende Einleitung ein vierter „Uebersicht" vorangestellt ist. In der Mehrzahl der Capitel wurde diese Uebersicht kurz und knapp gefasst; dann hat aber jeder der drei Hauptabschnitte (Rohstoff, Betrieb, Erzeugniss) noch eine besondere Einleitung empfangen; einige Berichterstatter haben dagegen vorgezogen, alle allgemeinen Bemerkungen in einer ausführlicheren „Uebersicht" voranzustellen. Es ist überhaupt bei dieser Eintheilung nicht engherzig verfahren worden; wo es zweckmässig erschien, wurden z. B. „Rohstoff" und „Betrieb" zusammengefasst. Etwaige Wiederholungen aus den speciellen Theilen in den Uebersichten sollen zur Erleichterung des Ueberblicks dienen.

Auch bei der Begrenzung des aufzunehmenden Stoffes sind praktische Rücksichten bestimmend gewesen. So wurden diejenigen Industrieerzeugnisse, welche, wie z. B. die Mehrzahl der Nahrungs-

[1]) Der Herausgeber hält es für seine Pflicht, auch an dieser Stelle für die ihm bezüglich seiner Referate von den verschiedensten Seiten gewährte Unterstützung den verbindlichsten Dank auszusprechen.

mittel, bereits anderweitig eine selbständige und zuverlässige Bearbeitung erfuhren und bei deren Fabrikation die chemische Aufsicht nichts analytisch eigenartiges besass, unberücksichtigt gelassen; auch die specifisch ausserdeutschen Industrien (Verarbeitung von Kelp, von Seewassermutterlauge u. s. w.) sowie die sogenannten „Kleineren Industrien" sind nicht aufgenommen worden.

Um den Umfang möglichst zu beschränken, ist die Kenntniss der der allgemeinen Analyse angehörenden Methoden als bekannt vorausgesetzt. Das Werk soll eben eine Ergänzung zu den Lehrbüchern der allgemeinen Analyse bilden. Forderte jedoch ein Fabrikationszweig eine, wenn auch nicht weitgehende, Modification eines allgemeinen analytischen Verfahrens, so ist die genaue Beschreibung nicht unterlassen worden.

Häufig wandert bekanntlich das Erzeugniss einer Fabrik als Rohstoff in eine andere, nicht immer ist aber die gebräuchliche *Prüfungsart* in beiden Industrien die gleiche und nicht immer durfte daher einfach verwiesen werden.

Zur Bezeichnung der chemischen Verbindungen ist die gegenwärtig gebräuchlichste Ausdrucksweise gewählt worden, nach der man z. B. das Salz CO.ONa.OH nicht saures kohlensaures Natrium oder Natriumbicarbonat sondern Mononatriumcarbonat nennt. An den hergebrachten Namen der Handelsproducte, überhaupt aller Stoffe, welche keine reine chemische Verbindungen darstellen, wurde natürlich nichts geändert. So ist z. B. die „Bestimmung des Kaliumchloridgehaltes im Stassfurter Chlorkalium" beschrieben. Da wo in dieser Beziehung eine Inconsequenz untergelaufen, möge es entschuldigt werden.

Der Unterzeichnete ist Herrn Dr. Stünkel, Assistenten am hiesigen Universitätslaboratorium, für gewährte Hülfeleistung bei den Correcturen verpflichtet.

Göttingen, im August 1880.

Jul. Post.

Verzeichniss der Berichterstatter.

L. Aubry, Vorstand der wissenschaftlichen Versuchsstation für Brauerei in München.	*Bier.*
W. Avenarius, Salinendirector z. D. in Nauheim.	*Ermittelung des Heizwerths der Brennstoffe.*
Dr. C. Deite in Berlin.	*Fettindustrie.*
Dr. M. Delbrück, Vorstand der Versuchsstation des Vereins der Spiritusfabrikanten in Berlin.	*Spiritus.*
L. Drehschmidt, Chemiker der städtischen Gaswerke in Berlin.	*Leuchtgas.*
Dr. C. Engler, Professor an der technischen Hochschule in Carlsruhe.	*Die festen und flüssigen Kohlenwasserstoffe des Mineralreichs.*
Dr. R. Gnehm, Professor in Basel.	*Farbstoffe und Färberei.*
Dr. C. Heinzerling, Gerbereitechniker in Frankfurt a. M.	*Gerberei.*
Dr. Hilger, Professor der Universität Erlangen.	*Essig, Holzgeist.*
Dr. A. Jena, Director der Zuckerfabrik Prosigk bei Cöthen.	*Stärke und Zucker.*
A. Ledebur, Professor an der Bergakademie in Freiberg.	*Eisen.*
Dr. C. Lintner, Director der Brauerakademie in Weihenstephan.	*Bier.*
Dr. S. Marasse, Fabrikbesitzer in Berlin.	*Leim.*
Dr. W. Michaelis, Cementtechniker in Berlin.	*Kalk und Cement.*
Dr. F. Muck, Vorstand des berggewerkschaftlichen Laboratoriums und Lehrer der Chemie an der westfälischen Bergschule in Bochum.	*Ermittelung der Bestandtheile der Brennstoffe.*
Dr. M. Müller, Inhaber des Laboratoriums für Glasindustrie in Braunschweig.	*Glas.*
Dr. J. Philipp, Privatdocent an der technischen Hochschule in Berlin.	*Die nutzbaren Metalle (mit Ausnahme des Eisens).*
Dr. Jul. Post, Professor an der Universität in Göttingen.	*Anorgan. Säuren, Alkalisalze, Chlorkalk u. s. w.*
Dr. C. Rudolph in Höchst a. M.	*Wasser.*
Dr. H. Schwarz, Professor an der technischen Hochschule in Graz.	*Explosiv- und Zündstoffe.*
Dr. P. Wagner, Vorstand der landwirthschaftlichen Versuchsstation in Darmstadt.	*Handelsdünger.*
Dr. A. Weinhold, Professor in Chemnitz.	*Pyrometrie.*
Dr. H. Zwick, Schulrath in Berlin.	*Thonwaaren.*

INHALTSVERZEICHNISS.

Seite

Vorwort V
Verzeichniss der Berichterstatter VIII

I. Wasser.

Bestandtheile 1
Einsammeln der Durchschnittsprobe 2
Fester Rückstand 2
Chlor. — Salpetrige Säure 2
Salpetersäure 3
Schwefelsäure 6
Ammoniak 7
Calcium- und Magnesiumsalze (Härtebestimmung) 8
Tabelle von Faisst und Knauss 9
Gesammthärte 10
Bleibende Härte 10
Eisen, Calcium und Magnesium 10
Organische Substanzen 11
Mikroskopische Prüfung 11

II. Untersuchung der Brennstoffe auf ihre Bestandtheile.

Vorbereitende Handhabungen 14
Probenahme 14
Zerkleinerung 15
Bestimmung des specifischen Gewichtes 16
Bestimmung der Feuchtigkeit, der Hygroskopicität und des Imbibitionsvermögens 16
Bestimmung der Asche 18
Bestimmung des Schwefels 20
Bestimmung des Phosphors 21
Bestimmung der Koksausbeute (Verkokungsprobe) . . . 22
Classification der Steinkohlen nach der Koksausbeute 23
Classification der Steinkohlen nach der Beschaffenheit der Verkokungsrückstände 24

Seite

Beurtheilung der Verwendbarkeit der Kohlen nach der Verkokungsprobe 25
Verkokungsprobe bei nicht zum Verkoken dienenden Brennstoffen 26
Elementaranalyse 26
a) Ausführung 26
Bestimmung des Stickstoffs 29
b) Darstellung der Resultate 29
c) Schlüsse aus dem Resultat der Elementaranalyse 30

III. Ermittelung des Heizwerthes der Brennstoffe.

Berechnung aus der Elementaranalyse 31
Untersuchungsmethode von Berthier 32
Directe Bestimmung der durch Verbrennung eines Stoffes wirklich erzeugten Wärme 33
Calorimeter 33
Rumford's Calorimeter 33
Bolley's Calorimeter 34
Dampfkessel 35
Anhang. Festigkeit (Cohäsion) des Brennstoffes 38

IV. Pyrometrie.

Das Graphitpyrometer von Steinle und Hartung 42
Das Quecksilberthermometer für Messung hoher Temperaturen 46
Temperaturbestimmungen durch Schmelzpunktbeobachtungen 51
Colorimetrische Bestimmungen 55
Das elektrische Widerstandspyrometer von William Siemens 62
Tabelle I. Zur Berechnung der Wärmemenge . . . . . 68 bis 76
Tabelle II. Wärmemengen zur Erwärmung eines Kilogramms Eisen . . . . . 77 bis 79

V. Leuchtgas.

Steinkohle 81
Kohlenstoff und Wasserstoff. — Stickstoff. — Schwefel 81
Gesammtaschenmenge 82
Rohgas 82
Ammoniak 82
Kohlensäure 85
Schwefelwasserstoff 86
Theer 88
Reinigungsmasse 89
Schwefel 90
Eisen 91
Gesammteisengehalt der Masse mit Einschluss des an Cyan gebundenen. — Eisenoxyd und Eisenoxydul. — Eisenoxyd . . 91
Cyan. — Ammonsulfat und -rhodanid. — Ammoniak 91

Seite
Leuchtgas 91
Schwefelverbindungen 92
Schwefelkohlenstoff. — Schwefelwasserstoff. — Valentin-Tieftrunk's Methode 92
Verfahren von Evans 95
Methode von Letheby 96
Ammoniak. — Kohlensäure 97
Leuchtwerth 98
Das Photometer von Bunsen 99
Normalflamme 100
Gasbrenner 102
Jetphotometer von Lowe 103
Ermittelung des specifischen Gewichts 103
Gaswasser. — Koks 105

VI. Die festen und flüssigen Kohlenwasserstoffe des Mineralreichs.

1) Paraffin und Braunkohlentheeröle etc. 107
Hülfsrohstoff 107
Schweelkohle 108
Wassergehalt 108
Beurtheilung des Werthes der Schweelkohle zu Schweelereizwecken im Allgemeinen 108
Schweelversuche 109
Beinschwarz und Entfärbungspulver oder Schwärze . . 110
Bestimmung des Wassergehaltes 111
Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes 111
Directe Prüfung auf entfärbende Wirkung 112
Prüfung auf färbende Beimischungen 112
Schnelligkeit, mit welcher sich ein Entfärbungspulver aus dem geschmolzenen Paraffin absetzt 112
Englische Schwefelsäure 112
Aetznatron. — Stearin. — Petroleum 113
Theer. — Schmelzpunkt. — Das specifische Gewicht des Theeres 113
Prüfung des Theeres durch fractionirte Destillation 114
Oele. Erstarrungspunkt 115
Bestimmung des Kreosots 116
Bestimmung des specifischen Gewichts der Oele 117
Kohlenrückstände 118
Paraffin. — Aeussere Merkmale. — Schmelzpunkt 118
Bestimmung des Schmelzpunktes des Paraffins nach der Methode des Vereins für Mineralöl-Industrie 118
Bestimmung des Schmelzpunktes des Paraffins nach englischer Methode 120
Oele 121
Erstarrungspunkt 121
Grude 121
2) Ozokerit und Ceresin 122
Ozokerit 122
Schmelzpunkt 122
Reinheit 123
Ausbeute 124

Seite
Schwärze. — Rauchende Schwefelsäure und Aetznatron 124
Ceresin 125
Schmelzpunktbestimmungen 125
Verfälschungen 126
Kohlungsrückstände 127
3) Petroleum 128
Rohpetroleum 129
Specifisches Gewicht (Gravity) 129
Fractionirte Destillation 130
Destillation nach dem Siedepunkt der Fractionen 131
Destillation nach dem specifischen Gewicht der Fractionen . . 132
Prüfung des Rohöls auf Paraffingehalt 133
Pennsylvanisches Oel. — Ostgalizisches Bergöl. — Russisches Rohöl. — Canadisches Oel. — Rohpetroleum der Moldau. Deutsches Rohpetroleum. — Italienisches Rohöl. — Rangunöl 136
Brennöl 137
Farbe. — Geruch. — Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. — Säuregehalt 137
Specifisches Gewicht 138
Bestimmung desselben. — Pennsylvanisches Brennöl 138
Destillationsprobe 138
Feuergefährlichkeit 141
Apparate zur Bestimmung des Entflammungspunktes 143
I. Apparate, bei welchen die Dampfspannung gemessen wird 144
II. Apparate, bei welchen die Entflammbarkeit durch Entzündung der bei bestimmten Temperaturen entwickelten Dämpfe direct beobachtet wird . . . . . 146 bis 160
Victor Meyer's Methode zur Bestimmung der Entflammungstemperatur 161
Apparat von Haass 162
Bestimmung der Leuchtkraft 164
Petroleumäther, Cymogen, Gasolin, Neolin, Rhigolen, Benzin etc. 165
Unterscheidung von Petroleumbenzin und Steinkohlentheerbenzin resp. der leichten Oele aus Rohnaphta von den leichten Steinkohlentheerölen 166
Maschinenschmieröl 166
1) Bestimmung des specifischen Gewichts. — 2) Prüfung auf Consistenz oder Dickflüssigkeit 167
3) Prüfung auf die Anwesenheit leicht flüchtiger Stoffe. — 4) Abkühlungsprobe. — 5) Prüfung auf Harzgehalt . . . 169
6) Prüfung auf anorganische und organische Säuren. — 7) Prüfung auf Kreosot, Carbolsäure und verwandte Substanzen 170
8) Prüfung mit Schwefelsäure. — 9) Behandlung mit Salpetersäure. — 10) Die Bestimmung der ungelösten Bestandtheile. — 11) Anwesenheit schleimiger Stoffe 171
12) Prüfung auf Schmierfähigkeit 172
Bestimmung fetter Oele in Mineralölen 172
Prüfung der schweren Oele auf Paraffingehalt 172
Die Brauchbarkeit der schweren Oele zur Leuchtgasbereitung 172

VII. Die Metalle.

Seite

1) Eisen 173
Das Probenehmen 174
Eisenerze. I. Die trockne oder Schmelzprobe 175
Geräthe zur Durchführung der Schmelzprobe 177
1) Ein Tiegelschmelzofen. — 2) Tiegel 178
3) Eine Zange 179
Die Ausführung der Schmelzprobe im Einzelnen 179
Beurtheilung der Beschickung aus der Schmelzprobe 180
Literatur über Eisenschmelzproben 180
II. Die Untersuchung auf nassem Wege 180
Bestandtheile der Eisenerze 180
Ausführung der Untersuchung. — (Qualitative Analyse) . . . 181
Quantitative Analyse. — Lösen und Aufschliessen der Erze . . 183
Bestimmung des Eisens 184
a) Chamäleonmethode; Bestimmung durch Chamäleonlösung (Kaliumpermanganat) 185
b) Zinnchlorürmethode 190
Die Herstellung und Titerstellung der Maassflüssigkeiten für die Zinnchlorürmethode 190
Getrennte Bestimmung von Eisenoxyd und -Oxydul in einem Erze neben einander 193
Bestimmung der Kieselsäure, des Aluminiums, Mangans, Calciums und Magnesiums, bei Abwesenheit anderer Schwer- und Erdmetalle 194
Acetatmethode 194
Ammoniumcarbonatmethode 197
Auffindung und Bestimmung von Kupfer, Blei, Arsen, Antimon 198
Auffindung und Bestimmung des Chroms 201
Auffindung und Bestimmung von Zink, Kobalt, Nickel . . . 202
Auffindung und Bestimmung des Bariums 203
Auffindung und Bestimmung der Titansäure 204
Bestimmung der Alkalien 205
Bestimmung der Phosphorsäure 206
a) Ammoniummolybdatmethode 207
b) Kaliummolybdatmethode 209
Bestimmung des Schwefels und der Schwefelsäure 209
Gesammtschwefelgehalt 210
Bestimmung der an Calcium gebundenen oder in Form anderer löslicher Sulfate vorhandenen Schwefelsäure . . 211
Bestimmung des Wassers und der organischen Substanz . . . 211
Bestimmung der Kohlensäure 212
Zuschläge 213
Eisen (Roh- und schmiedbares Eisen) 214
Probenehmen und Zerkleinerung 214
Qualitative Prüfung. — Quantitative Untersuchung 215
Bestimmung des Kohlenstoffs 215
Gesammtkohlenstoff 215
Graphit 222
Gebundener Kohlenstoff 223
Bestimmung des Siliciums 225
Bestimmung des Phosphors 226

Seite

Bestimmung des Schwefels 227
a) Schwefelprobe nach Eggertz 227
b) Brommethode 229
c) Eisenchloridmethode 231
Bestimmung des Mangans, Kupfers, Kobalts, Nickels, Arsens . 231
Indirecte Manganbestimmung 232
Bestimmung des Chroms. — Bestimmung des Wolframs . . . 233
Schlacken 234
Gase 235
Das Probenehmen und die Staubbestimmung 235
Die Sammelgefässe 237
Gang der Untersuchung 239
Bunsen's Methode 240
Stöckmann's Methode 242
Orsat's Methode 243
Nachträge. Maassanalytische Bestimmung des Mangans in Erzen und Eisenhüttenerzeugnissen 247
Reagentien. — Manganbestimmung in Erzen 248
Manganbestimmung in Rohmanganen, Roheisen und schmiedbarem Eisen 249
Siliciumbestimmung im Eisen nach M. Brown 249
2) Allgemeines über die metallurgischen Untersuchungen (mit Ausnahme derer des Eisens) 250
Entnahme der Durchschnittsprobe 251
Zerkleinerung. — Nässeprobe. — Aeltere Probirmethoden 252
Allgemeines 252
Löthrohrproben. — Apparate 254
Wagen und Gewichte 254
Oefen und Tiegel. — Reagentien 255
Neuere Probirmethoden 255
Maassanalytische Methoden. — Colorimetrische Methoden 256
Elektrolytische Methoden 256
Combination des trocknen und nassen Weges 257
3) Kupfer 257
Erze 257
Bestimmung des Kupfers 258
Proben auf trocknem Wege 258
1) Deutsche Probe 259
2) Die englische oder cornische Kupferprobe 260
3) Löthrohrproben auf Kupfer 261
Proben auf nassem Wege 261
Aufschliessen der Substanz 261
1) Maassanalytische Methoden 262
a) Methode mittelst Natriumsulfid (Schwefelnatrium) . . . 262
b) Methode mittelst Cyankalium 263
c) Methode mittelst Zinnchlorür 265
d) Jodometrische Methode. — e) Chamäleonproben 267
f) Methode von Mohr. — g) Methode von Schwarz. — h) Methode von Schützenberger und Riesle. — i) Methode von Lagrange. — k) Methode von Galetti 268
1) Methode von Volhard 269
2) Colorimetrische Methoden. — 3) Gewichtsanalytische Proben 269
a) Bestimmung des Kupfers als Metall 270

Seite
b) Bestimmung des Kupfers als Kupfersulfür 275
c) Fällung des Kupfers als Kupferrhodanür 277
Bestimmung des Schwefels 277
1) Fresenius' Methode 277
2) Kolb's Methode. — 3) Bestimmung des Schwefels auf nassem Wege 278
Systematischer Gang der Analyse der wichtigsten Kupfererze 279
1) Gediegenes Kupfer. — 2) Rothkupfererz. — 3) Malachit, Kupferlasur. — 4) Kieselmalachit, Dioptas. — 5) Kupferglanz, Kupferkies, Buntkupfererz 279
6) Fahlerze 280
7) Bournonit (s. S. 300) 283
Systematischer Gang der Analyse der wichtigsten Hüttenproducte 283
1) Kupferstein 283
2) Ofensauen (nach Rammelsberg) 284
3) Kupferschlacken. — 4) Kupferglimmer 286
5) Schwarzkupfer 287
Kupfer. — 1) Cementkupfer. — 2) Garkupfer und raffinirte Kupfer 289
Kupferlegirungen 289
1) Kupfer und Zink 289
2) Kupfer und Nickel, s. S. 369; Kupfer, Zink und Nickel, s. S. 370 290
3) Kupfer und Zinn. — 4) Kupfer, Zinn, Zink, Blei. — 5) Kupfer und Silber. — 6) Kupfer und Gold; Kupfer, Silber und Gold (s. Gold). — 7) Phosphorkupfer, Phosphorbronze 290

4) Blei 291
Bestimmung des Bleies. — Proben auf trocknem Wege 292
1) Probe für schwefelfreie Bleierze (und Hüttenproducte) . . . 293
2) Proben für geschwefelte Erze, welche arm an anderen Schwefelmetallen sind 293
a) Probe in thönernen Tiegeln 293
b) Probe in eisernen Tiegeln. — c) Cyankaliumprobe . . . 294
3) Proben für geschwefelte Erze, welchen grössere Mengen anderer Schwefelmetalle beigemischt sind 294
a) Schwefelsäureprobe 294
b) Potaschenprobe. — c) Löthrohrprobe 295
Proben auf nassem Wege 295
1) Maassanalytische Bestimmung 295
a) Methode von Streng 295
b) Methode von Hempel 296
2) Bestimmung des Bleies auf gewichtsanalytischem Wege . . 296
Bleiberger Methode. — Methode von Storer und Mohr . . 297
Literatur 298
Systematischer Gang der vollständigen Analyse der wichtigsten Bleierze 298
1) Bleiglanz 298
2) Jamesonit, Boulangerit, Zinkenit u. a. Verbindungen von Bleisulfid und Antimonsulfid 299
3) Bournonit. — 4) Weissbleierz. — 5) Grünbleierz, Braunbleierz, Pyromorphit, Mimetesit 300
6) Rothbleierz, s. Chromgelb 301
Hüttenproducte. — 1) Bleistein 301

Seite
Bestimmung des Schwefels 301
Bestimmung des Bleies. — Bestimmung des Kupfers. — Bestimmung des Silbers 302
2) Bleischlacken, Glätte, Herd. — 3) Hartblei, s. S. 307. — 4) Blei, Weichblei, raffinirte Bleie 302
Bestimmung des Silbers. — Bestimmung der übrigen im Blei enthaltenen Metalle 302
Systematischer Gang der vollständigen Analyse der wichtigsten Hüttenproducte 303
1) Bleisteine, bleihaltige Kupfersteine 303
2) Bleispeisen 304
3) Bleischlacken 305
4) Bleiglätte 306
5) Werkblei, Weichblei, s. S. 302. — 6) Hartblei, s. u. Antimon und Blei 307
Bleilegirungen 307
1) Zinn und Blei. — 2) Bleihaltiges Messing, Bronze, s. S. 290 . . 307
3) Antimon und Blei 307
4) Arsen und Blei. — 5) Zinn, Blei, Wismuth, s. S. 382 308

5) Silber 308
Entnahme der Durchschnittsprobe 309
Silberproben auf trocknem Wege 309
Ansiedeprobe 310
Tiegelprobe 312
Bleiprobe. — Löthrohrprobe 313
Silberproben auf nassem Wege 314
Maassanalytische Bestimmung des Silbers 314
Methode nach Gay-Lussac 315
Volhard's Silberprobe mittelst Ammonrhodanid 319
Gewichtsanalytische Bestimmung des Silbers 321
Systematischer Gang der Analyse der wichtigsten Erze 322
1) Gediegenes Silber. — 2) Silberglanz 322
3) Miargyrit, Rothgültigerz, Polybasit, Fahlerze 323
Silber 323
Die wichtigsten Silberlegirungen 324
1) Silber und Kupfer 324
Karmarsch's Methode, den Silbergehalt aus dem Volumgewicht der Legirung zu bestimmen 324
2) Silber und Gold, s. S. 328 ff. — 3) Silber und Quecksilber . . 325
4) Silber und Blei. — 5) Silber und Zink 325

6) Gold 325
Prüfung von goldenthaltenden Kiesen, Quarz und Abbränden 326
a) Waschprobe. — b) Amalgamationsprobe 326
c) Ansiede- und Tiegelprobe. — d) Plattner's Probe durch chlorirendes Rösten 327
Prüfung von Silber und Gold enthaltenden Hüttenproducten, Legirungen (Münzen) auf Gold 328
a) Scheidung von Silber und Gold in silberhaltigem Golde durch Salpetersäure 329
b) Scheidung von Gold und Silber in goldhaltigem Silber durch Salpetersäure 332
c) Scheidung von Gold und Silber durch Königswasser 333

Seite
d) Scheidung des Silbers und Goldes durch Schwefelsäure 334
Trennung des Goldes vom Platin, Palladium und Iridium 334
Systematischer Gang der Analyse der wichtigsten Erze des Goldes 335
1) Gediegenes Gold. — 2) Tellurgold 335
Gold und Goldlegirungen 336
7) Zink und Cadmium 337
Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile im Galmei 338
Bestimmung des Schwefelgehaltes in der abgerösteten Zinkblende 338
Bestimmung des Zinkgehaltes in den Erzen 338
1) Aufschliessung des Erzes und Trennung des Zinks von den begleitenden Metallen 338
a) Erste Methode 338
b) Zweite Methode 340
2) Maassanalytische Bestimmung des Zinks 340
a) Methode mittelst Natriumsulfid 341
Herstellung der Titerflüssigkeit. — Ausführung des Versuchs 342
b) Methode mittelst Kaliumferrocyanid 344
c) Methode mittelst Chamäleons 345
3) Gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks 345
a) Bestimmung des Zinks als Zinkoxyd 345
b) Fällung des Zinks als Oxalat nach Classen 346
c) Bestimmung des Zinks als Zinksulfid 347
d) Elektrolytische Bestimmung des Zinks 348
Gewichtsanalytische Bestimmung des Cadmiums in Erzen 349
Systematischer Gang der Analyse der wichtigsten Zinkerze 350
1) Rothzinkerz. — 2) Kieselzinkerz. — 3) u. 4) Galmei und Blende 350
Zink 351
Zinkstaub. — Zinkabfälle 352
Systematischer Gang der Analyse der wichtigsten Zinklegirungen 352
1) Kupfer und Zink, s. S. 289 352
2) Silber und Zink, s. S. 325. — 3) Kupfer, Zink und Nickel, s. S. 370 353
8) Nickel und Kobalt 353
Nickel 353
Kobalt 354
1) Plattner's Probe auf Nickel und Kobalt 355
a) Für kupferfreie Proben 355
b) Plattner's Probe für kupferhaltige Erze (Hüttenproducte und Legirungen) 357
2) Kobaltprobe 358
3) Maassanalytische Methoden 359
a) Künzel's Methode. — b) Winkler's Probe auf Kobalt . . . 359
Andere maassanalytische Methoden 360
4) Gewichtsanalytische Methoden 360
a) Trennung des Eisens vom Nickel und Kobalt 361
α) Methode mittelst Natriumcarbonats und -acetats 361
β) Methode mittelst Bariumcarbonats. — γ) Methode mittelst Ammonhydroxyds. — δ) Methode mittelst Oxalsäure . . 363
b) Trennung des Mangans vom Nickel und Kobalt 364

Seite
c) Trennung des Zinks vom Nickel und Kobalt 364
d) Trennung des Nickels vom Kobalt 364
α) Methode mittelst Kaliumnitrits 365
β) Methode mittelst Kaliumcyanids 365
5) Elektrolytische Bestimmung von Nickel und Kobalt 366
Systematischer Gang der Analyse der wichtigsten Erze und Hüttenproducte 368
1) Erze 368
a) Arsenfreie Erze: Nickelkies und Kobaltkies. — b) Arsenhaltige Erze: Nickelglanz, Kobaltglanz, Speiskobalt, Weissnickelkies, Rothnickelkies, Arsenikkobaltkies 368
2) Hüttenproducte 368
Schwarzkupfer, s. S. 287. — Kupferstein, s. S. 283 368
Nickel 368
Smalte. — Systematischer Gang der Analyse der wichtigsten Legirungen 369
1) Kupfer und Nickel (Münzmetall) 369
2) Kupfer, Zink und Nickel (Neusilber) 370
α) Trennung durch Schwefelwasserstoff 370
β) Methode mittelst Kaliumcyanid 371
γ) Methoden, welche auf der Verflüchtigung des Zinks beruhen 372
9) Quecksilber 372
Quecksilberproben auf trocknem Wege 372
Probe von Eschka 373
Maassanalytische Methoden 374
Gewichtsanalytische Bestimmung des Quecksilbers . . 375
a) Bestimmung des Quecksilbers als Metall 375
α) Auf trocknem Wege. — β) Auf nassem Wege 375
b) Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilberchlorür 375
c) Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilbersulfid 376
Systematischer Gang der Analyse des wichtigsten Erzes (Zinnober) 377
Quecksilber 377
10) Wismuth 378
Qualitativer Nachweis des Wismuths 378
Quantitative Bestimmung des Wismuths in den Erzen 378
Gewichtsanalytische Bestimmung des Wismuths . . . 379
Bestimmung des Wismuths als Wismuthoxyd. — Bestimmung des Wismuths als Metall. — Trennung des Wismuths von anderen Metallen 379
Trennung des Wismuths vom Blei 379
Trennung des Wismuths vom Silber. — Trennung des Wismuths vom Kupfer. — Trennung des Wismuths vom Nickel, Kobalt und Eisen 380
Maassanalytische Bestimmungsmethoden. — Wismuth 381
Legirung von Zinn, Blei und Wismuth (Rose'sches Metall) 382
11) Zinn 383
Trockne Proben 383
a) Deutsche Probe 383
b) Englische Probe 384
Maassanalytische Methoden 385
a) Methode mittelst Kaliumpyrochromats 385
b) Methode mittelst Kaliumpermanganats 385

Seite

c) Methode mittelst Jodlösung 386
Gewichtsanalytische Methoden 386
a) Erste Methode 386
b) Zweite Methode 388
Systematischer Gang der Untersuchung der wichtigeren Hüttenproducte 388
Zinnschlacken 388
Zinn 389
Bestimmung des Zinnoxydulgehalts im metallischen Zinn . . . 390
Legirungen 390
Legirungen von Zinn und Eisen (Arsen) 390
Legirungen mit Kupfer, s. S. 290; Blei, S. 307; Blei, Kupfer und Zink, S. 290; Blei, Wismuth, S. 383 390
12) Antimon 390
Trockne Proben 391
Gewichtsanalytische Bestimmung des Antimons . . . 391
Maassanalytische Bestimmung des Antimons 392
Systematischer Gang der Untersuchung der wichtigsten Erze 392
1) Schwefelantimon, s. S. 391 392
2) Antimonhaltige Mineralien 393
Antimon. — Systematischer Gang zur Untersuchung der wichtigsten Antimonlegirungen 393
1) Antimon und Blei, s. S. 307. — 2) Antimon und Zinn 393
3) Antimon und Arsen. — 4) Zinn, Antimon und Arsen 394
13) Arsen 395
Gewichtsanalytische Bestimmung des Arsens in Arsenerzen 395
Maassanalytische Methoden 396
Arsen und Arsenverbindungen 397
14) Anhang. Untersuchungsmethoden, welche auf einigen Hüttenwerken üblich sind 397
1) Clausthal 397
1) Silberhaltige Bleiglanzschlieche, silberfreier Kupferkies, Blei- und Silbererze 397
2) Fremde Erze und Schmelzgüter. — 3) Werkblei, silberhaltige Kupfergranalien 397
4) Brandsilber und Gold. — Probirmethoden: a) Gold- und Silberbestimmung. — b) Kupferbestimmung. — c) Bleibestimmung 398
2) Oker 398
Bestimmung des Kupfers 399
a) Durch Elektrolyse. — b) Nach der schwedischen Probe. — c) Nach Heine's colorimetrischer Probe 399
d) Kupfersulfürprobe 399
Bestimmung des Bleies 399
Bestimmung des Silbers. a) Von Erzen und denjenigen Zwischenproducten, welche keine Legirungen sind. — b) Werkblei. — c) Blicksilber 400
Bestimmung des Goldes, des Eisens, des Zinks, des Schwefels. — Systematischer Gang zur gleichzeitigen Bestimmung des Blei-, Kupfer-, Eisen- und Zinkgehalts in den Rammelsberger Erzen 400

Seite
3) Freiberg i. S. 401
1) Entnahme der Durchschnittsproben 401
I. Kaufproben 401
II. Betriebsproben 402
2) Probirmethoden 402
Silberprobe. — Goldprobe. — Bleiprobe. — Kupferprobe . . . 402
Kobalt- und Nickelprobe 403
3) Nasse Proben 403
Zinkprobe. — Schwedische Kupferprobe. — Elektrolytische Kupferprobe. — Bleiprobe. — Arsenprobe, s. S. 396. — Schwefelprobe 403
4) Untersuchung der Verkaufsproducte 403

VIII. Anorganische Säuren, Alkalisalze und Chlorkalk.

(Rohstoffe und Erzeugnisse des Leblanc-Processes, der Salpeter-, Potaschen- u. s. w. Fabrikation).

1) Englische Schwefelsäure 405
Allgemeines 405
Schwefel. — Kiese und sonstige schwefelhaltigen Rohstoffe . . . 405
Salpeter 406
Salpetersäure. — Schwefelbrenner oder Kiesöfen 407
Die aus den Schwefelbrennern oder Kiesöfen austretenden Gase 407
Gloverthurm. — Bleikammern 407
Gay-Lussac-Thurm 409
Die aus den Kammern in den Gay-Lussac-Thurm eintretenden Gase.— Die den „Gay-Lussac" verlassenden Gase 409
Handelssäure. — Kiesabbrände 409
Schwefel 409
Wassergehalt. — Aschenbestimmung 409
Pyrite (und andere schwefelhaltige Rohstoffe) 410
Feuchtigkeitsbestimmung. — Schwefelbestimmung 410
Ausführung der Analysen. Fresenius' Verfahren (Salpeterschmelze) 411
Wildenstein's Verfahren nach M. Liebig. — Lunge's Verfahren mit Königswasser 412
Salpeter. — Salpetersäure, s. S. 444 ff. — Schwefelbrenner, Kiesöfen 414
Gehalt der Röstgase an Schwefeldioxyd 414
Gehalt der Röstgase an Sauerstoff 418
Bestimmung mittelst Kaliumpyrogallat 419
Bestimmung mittelst Phosphors (Lindemann) 421
Gloverthurm 421
Denitrirte Nitrose, s. S. 424 ff. 421
Bleikammern 421
Gehalt der Boden- und Tropfsäure an Salpetergasen 421
Die aus den Bleikammern (in den Gay-Lussac) tretenden Gase (s. w. u. Gay-Lussac-Thurm). Geschwindigkeit, mit welcher die Gase durch die Kammern streichen 422
Gay-Lussac-Thurm 423
Gehalt der eintretenden Gase an Schwefeldioxyd 423
Gehalt der eintretenden Gase an Stickstoffsauerstoffverbindungen 423
Salpetrige Säure. — Untersalpetersäure 423

Seite

Stickoxydul. — Stickoxyd. — Die Säuren des Stickstoffs in Summa 424
Nitrose 424
1) Bestimmung der salpetrigen Säure für sich allein 425
2) Bestimmung von Salpetrig- und Salpetersäure in Summa . . 425
3) Salpetrige Säure neben Salpetersäure 426
Ausführung der Bestimmungen. Lunge's Nitrometer (Ermittelung des Gehaltes der Säuren in Summa) 426
Mactear's Ammoniakmethode. (Ermittelung des Gehaltes an Stickstoffsäuren in Summa) 429
Chamäleonprobe. (Ermittelung des Gehaltes an salpetriger Säure) 430
Ermittelung des Gehaltes an Salpetersäure neben dem an salpetriger Säure bezw. an Stickstoffsäuren in Summa . 430
Die aus dem „Gay-Lussac" austretenden Gase 431
Schwefelsäure 432
Qualitative Prüfung 432
Quantitative Bestimmung 433
1) Gehalt an Schwefelsäure 433
Baumé-spindeln 434
Gehaltstabellen von Kolb . . . . . 435 bis 437
Tabelle der Aräometer, Densimeter . . . . . 438 bis 441
Volumetrische Bestimmung 441
2) Bestimmung der in einer Schwefelsäure vorhandenen Verunreinigungen 442
a) Nichtflüchtige Verbindungen 442
b) Flüchtige Verbindungen 442
Kiesabbrände und sonstige metallische Röstproducte 442
2) Vitriolöl (rauchende Schwefelsäure) 442
Gehaltstabelle . . . . . 443 bis 444
3) Salpetersäure 444
Gehaltstabelle (nach Kolb) 445
Tabelle (von Goebel) 446
4) Salinenbetrieb 447
Soolen. — Kochsalz 447
5) Stassfurter Industrie 448
Wasser. — Kaliumchlorid 449
Darstellung des Platinchlorids 450
Ausführung der Analyse 451
Schwefelsäure 453
Anhang. Bromfabrikation 454
6) Kalisalpeter aus Chilisalpeter 455
Chilisalpeter 455
Gehalt an Natriumnitrat. — Gehalt an Natriumchlorid. — Gehalt an Wasser 455
Chlorkalium 455
Kalisalpeter 456
Empirische Salpeterproben 456
1) Schwedische Probe. — 2) Französische Methode. — 3) Oesterreichische Probe 456
Chemische Salpeterprobe 457
Gehalt an Chlor. — Gehalt an Magnesiumsalzen. — Gehalt an Natriumnitrat 457

Seite
Aräometrische Bestimmungen 457
Bestimmung des Natriumnitrats im Kochsalz 458
7) Ammoniakverbindungen aus Gaswasser 459
Gaswasser 459
Ammoniakbestimmung. — Bestimmung aller, auch der nicht alkalisch reagirenden Ammoniumsalze 460
Aetzammoniak. — Schwefelsaures Ammoniak 460
Salmiak 460
Kohlensaures Ammoniak 461
8) Sulfat 461
Untersuchung von Sulfat für die Sodafabrikation 462
Untersuchung von Sulfat für den Verkauf 462
Erstes und zweites Verfahren 462
Drittes Verfahren 463
9) Salzsäure 463
Prüfung auf Stärke der Säure 464
Prüfung auf Vollständigkeit der Condensation 464
Entnahme der Proben 464
Absorption 466
Gehalt der Salzsäure 466
Verunreinigungen 468
10) Soda 469
Sulfat 469
Calciumcarbonat. — Kohle. — Rohsoda 470
Ausführung der Untersuchung 471
Lösliches Schwefelalkali 471
Natriumsulfat 472
Sodarohlauge 473
Gesammtalkali, Natriumchlorid und -Sulfat 473
Natriumhydroxyd. — Natriumcyanid. — Natriumrhodanid . . 475
Sodarückstand 476
Alkalicarbonat und -Hydroxyd. — Diejenige Menge von Alkali, welche (vermuthlich in Gestalt von Doppelsilicaten) beim Auslaugen des Rückstandes in diesem zurückbleibt 476
Sodamutterlauge 477
1) Natriumsulfid. — 2) Natriumhydroxyd. — 3) Natriumhyposulfid. — 4) Eisensulfid. — 5) Natriumcarbonat, -Sulfat, -Chlorid 477
Werthbezeichnung 478
Sodasalz. (Secundasalz) 480
Ausführung der Analyse 483
Probeziehen. — Auflösung 483
Alkalinität. — Natriumhydroxyd. — Bestimmung der übrigen, verunreinigenden Bestandtheile 484
Raffinirte Soda (Primasoda). — Krystallsoda 484
Bicarbonat (Mononatriumcarbonat) 485
Weisses Aetznatron (kaustische Soda) 486
Gelbliches Aetznatron. — Antichlor (Natriumhyposulfid, unterschwefligsaures Natrium) 487
Anhang, Ammoniaksoda 487
11) Schwefelregeneration aus dem Sodarückstande 488
Ausführung der Proben. I., II. u. III. Probe 489
Berechnung 490

Seite

1) Gesammt-Schwefelmenge in der Lauge. — 2) Der aus der Lauge ausfällbare Schwefel 490
Ueberblasene Schwefellauge 491
Unterblasene Schwefellauge 493
Potasche 493
Probeziehen 494
Feuchtigkeit. — Unlösliches 495
Alkalimetrische Bestimmung. — Kaliumchlorid. — Kaliumsulfat. — Gesammtkalium. — Bikaliumcarbonat und Binatriumcarbonat 495
Beispiel nach Mohr 495
Potasche 497
Werthbestimmung 498
Chlorkalk 500
Braunstein 500
Ausführung der Untersuchungen 501
1) Bestimmung der Feuchtigkeit 501
2) Bestimmung des disponibelen Sauerstoffs 502
3) Die Menge der zur Zersetzung des Braunsteins erforderlichen Salzsäure 503
4) Bestimmung des Kohlendioxyds 504
Deacon's Chlorprocess 505
Kohlensäuregehalt des Gases 506
Braunsteinregeneration nach Weldon 507
Reagentien. — Mangandioxydgehalt. — Gehalt an Basis 508
Berechnung der Basis 509
Gesammtmangangehalt des Schlammes 509
Chlorkalk 510
Ausführung der Bestimmungen 511
Allgemeines. — Gay-Lussac'sche Methode 511
Penot's Methode 512

IX. Handelsdünger.

1) Allgemeines 515
Herstellung einer Mittelprobe zum Zwecke der Untersuchung 515
Darstellung der gebräuchlichsten Lösungen und Titerflüssigkeiten 517
1) Concentrirte Molybdänlösung (zum Ausfällen). — 2) Verdünnte Molybdänlösung (Waschflüssigkeit). — 3) Magnesiamixtur. — 4) Natriumacetat-Lösung. — 5) Titrirte Calciumphosphatlösung. — 6) Titrirte Uranlösung 517
7) Concentrirte Lösung von Ammoncitrat. — 8) Verdünnte Lösung von Ammoncitrat (Waschflüssigkeit). — 9) Titrirte Lösung von Natriumcarbonat (zur Titerstellung der Schwefelsäure). — 10) Titrirte Schwefelsäure (Halbnormalsäure) 518
11) Titrirte Natronlauge (Viertelnormal-Natron). — 12) Brom-Natronlauge 519
13) Platinlösung 520
Analytische Methoden 520
I. Phosphorsäurebestimmung 520

Seite

1) Molybdänmethode 520
2) Uran-Titrirmethode. — Allgemeines 522
II. Stickstoffbestimmung 524
1) Nach Dumas 524
2) Nach Varrentrapp-Will-Péligot 526
3) Azotometrische Methode 528
I. Dietrich's Tabelle für die Absorption des Stickgases . . . 531
II. Dietrich's Tabelle für die Gewichte eines Cubikcentimeters Stickstoff . . . . . 532 bis 533
4) Ammoniak durch Destillation 534
III. Kalibestimmung 534
Wiedergewinnung von Ammonmolybdat und Platinchlorid aus Rückständen 536
1) Ammonmolybdat 536
2) Platinchlorid 537

2) Untersuchung der Phosphorsäuredünger 538
I. Knochenphosphate 538
a) Phosphorsäure. — b) Feuchtigkeit. — c) Stickstoff. — d) Kohlensäure. — e) Freier Kalk. — f) Sand, Thon u. s. w. 538
II. Guanophosphate 539
a) Phosphorsäure. — b) Stickstoff. — c) Kohlensäure. — d) Feuchtigkeit. — e) Sand, Thon u. s. w. 539
III. Mineralphosphate 539
a) Phosphorsäure 539
b) Kohlensäure. — c) Feuchtigkeit. — d) Eisen und Aluminium 540
IV. Superphosphate 540
a) In Wasser lösliche Phosphorsäure 540
1) Bestimmung nach der Molybdänmethode. — 2) Bestimmung nach der Uran-Titrirmethode 541
b) Gesammtphosphorsäure. — c) Unaufgeschlossene Phosphorsäure 541

3) Untersuchung der Stickstoffdünger 542
I. Chilisalpeter 542
Stickstoff 542
II. Kaliumsalpeter 542
a) Stickstoff (wie bei Chilisalpeter). — b) Kalium 542
III. Ammonsulfat 542
Stickstoff. — Qualitative Prüfung auf Rhodanammonium 542
IV. Blutmehl und Ledermehl 542
a) Stickstoff. — b) Phosphorsäure 542

4) Stickstoff- und phosphorsäurehaltige Düngemittel 543
I. Roher Peruguano 543
a) Stickstoff. — b) Phosphorsäure. — c) Feuchtigkeit 543
d) Asche 544
II. Aufgeschlossener Peruguano 544
a) Stickstoff, wie S. 543. — b) Lösliche Phosphorsäure. — c) Gesammt-Phosphorsäure 544
III. Knochenmehl 544
a) Phosphorsäure 544
b) Stickstoff. — c) Feuchtigkeit. — d) Grad der Feinheit 545
IV. Aufgeschlossenes Knochenmehl 545
a) Lösliche Phosphorsäure, wie Superphosphate S. 540. — b) Gesammt-Phosphorsäure. — c) Stickstoff 545

Seite
V. Hornmehl, Fischmehl, Fleischmehl 545
a) Stickstoff. — b) Phosphorsäure 545
5) Untersuchung der Kaliumsalze 546
a) Kali 546
Kaliumsalze: 1) mit weniger als 20 Proc. Kali, 2) mit 20 bis 30 Proc. Kali, 3) mit 30 bis 40 Proc. Kali, 4) mit mehr als 40 Proc Kali 546
b) Chlor. — c) Wasser. — d) Unlösliches 547
6) Untersuchungen der Düngermischungen 547
a) Lösliche Phosphorsäure und Gesammtphosphorsäure. — b) Kali 547
c) Stickstoff 548
7) Untersuchung des Latrinendüngers (Poudrette) . . . 548
a) Stickstoff. — b) Phosphorsäure und Asche. — c) Kali 548
Anhang 549
Factoren zur Berechnung der gesuchten Substanz aus der gefundenen 549

X. Explosiv- und Zündstoffe.

1) Schiesspulver 551
Salpeter. — Wassergehalt. — Chlor 551
Natriumnitrat. — Vollständige Analyse des raffinirten Salpeters . 552
Schwefel 552
Arsen. — Eisen 553
Holzkohle 553
Kohlenstoff und Wasserstoff. — Sonstige Bestandtheile 553
Entzündungstemperatur der Holzkohle 554
Analytische Untersuchung des Pulvers 554
Feuchtigkeit. — Salpeter 554
a) Erstes Verfahren 554
b) Verfahren von Uchatius 555
Schwefel 555
a) Methode von Luck 555
b) Bestimmung des gesammten Schwefels als Schwefelsäure . . 556
Kohle 556
Physikalische Untersuchung des Pulvers 557
Prüfung auf Zertheilung und Mischung 557
Dichte 557
1) Das absolute specif. Gewicht, die absolute Dichte 557
2) Das relative specif. Gewicht, die relative Dichte 558
Methoden von Heeren etc. 558
3) Die cubische Dichte des Pulvers 561
Die Explosionsproducte 562
Menge und Zusammensetzung derselben 562
Pulverrückstand 562
Pulvergase. — Bunsen's Analysenresultate 563
Versuche von Noble und Abel 564
Untersuchung des Rückstandes 566
Untersuchung der Gase 567
Leistungsfähigkeit des Schiesspulvers (und der Explosivsubstanzen überhaupt) 568
1) Calorimetrische Versuche 568
2) Pulverproben 570

Seite
a) Directe Bestimmung der Hubhöhe 570
b) Die Wagner'sche Pulverprobe. — c) Melsens' Probe 571
d) Probe mit dem ballistischen Pendel. — e) Pulverprobe von Uchatius 572
3) Brisanzbestimmung 576
Messung der Wirkung 577
Chronoskopische Proben 577
2) Ersatz für Schiesspulver 579
Qualitative Untersuchung 580
Quantitative Analyse 582
3) Feuerwerkssätze 582
4) Nitroglycerin 583
Salpetersäure 583
Schwefelsäure 583
Glycerin 583
Nitroglycerin 583
a) Bestimmung des Stickstoffs als Gas, nach Dumas 583
b) Hempel's Methode 583
c) Methode von Beckerhinn. — d) Methode von Schloesing . . 584
5) Dynamit und ähnliche Präparate 584
6) Schiessbaumwolle 585
7) Pikrinsäure 586
8) Knallquecksilber 587
9) Zündhölzer 587
Qualitative Untersuchung 588
Quantitative Untersuchung 589
Reibflächen. — Gegenprobe der Analyse 590

XI. Kalk, Cement (und Gyps).

Kalkstein für Bausteine 592
Festigkeit. — Wetterbeständigkeit 592
Kalkstein zur Fabrikation von Aetzkalk 592
1) Wasser. — 2) Kohlensäure 592
Beschreibung des Finkener-Scheibler'schen Apparates 593
Handhabung des Apparates 594
3) Thon 595
Kieselsäure, Aluminium-, Eisen- und Manganoxyde 596
a) Kieselsäure 596
b) Aluminium und Eisenoxyd. — c) Mangan 597
4) Kalk 597
5) Magnesia. — 6) Alkalien. — 7) Schwefel. — 8) Phosphorsäure 598
9) Sand 599
Kalk 599
Ausgiebigkeit 599
Stehen 600
Gewöhnlicher hydraulischer Kalk 600
Stark hydraulische Kalke (römische Cemente) 600
Portlandcement 601
Alkalien. — Schwefelsäure und Gesammtschwefelgehalt. — Physikalische Beschaffenheit 601

Seite

Bestimmung des specifischen Gewichts. — Ermittelung der Bindekraft 603
Anhang. Gyps 605
Brennen 605

XII. Fette.

1) Allgemeines 607
2) Gewinnung und Reinigung der Fette 607
Fetthaltige Producte des Thier- und Pflanzenreichs . . 607
Fettgehalt 608
Vohl's Oleometer 608
Organoleptische Methoden 610
Prüfung durch den Geruchsinn 610
Physikalische Methoden 610
Specifisches Gewicht 610
Schmelzpunkt 611
Prüfung mittelst des elektrischen Leitungsvermögens 612
Chemische Methoden 612
Unterscheidung trocknender von nicht trocknenden Oelen . . 612
Beobachtung der Temperaturerhöhung, welche bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die fetten Oele eintritt 613
Andere chemische Reactionen 613
Prüfung auf Verunreinigungen 616
Verfälschung der wichtigsten Oele und Fette 618
3) Stearin 621
Stearin. — Oleïn 622
4) Glycerin 623
5) Seife 624
Fette, Oelsäuren, Harz und Alkalien 624
Seife 625
Bestimmung des Wassergehalts. — Bestimmung des Fettsäuregehalts 625
Gehalt an (unverseiftem) Fett 627
Bestimmung des Alkali 627
Art des Alkali. — Mengenbestimmung der Alkalien 628
Gehalt an fremden Beimengungen. — Bestimmung des Harzgehaltes 629
6) Schmiermittel 630
Prüfung auf Reibungswiderstand 630
Apparat von Mac Naught 631
Apparat der französischen Ostbahn. — Bailey's Pendel-Probirapparat 632
Crossley's Dynamometer. — Waltjen's Reibungswage. — Ingram und Stapfer's Apparat 633
Thurston-Henderson's Apparat 636
Apparat der Paris-Lyon-Mittelmeer-Bahn 639
Prüfung auf Beständigkeit 642
Prüfung auf Neutralität 644
Prüfung auf Consistenz 645

XIII. Stärke, Zucker und Gährungsgewerbe.

Seite

1) Stärke 649
Kartoffeln 649
Tabelle zur Bestimmung des Stärkemehls u. s. w. 651
Methoden der specifischen Gewichtsbestimmung 652
Indirecte Methode 652
Directe Methoden 652
Methode von Stohmann 652
Apparat von Schwarze. — Hydrostatische Wagen 654
Bestimmung des Stärkemehls auf chemischem Wege 657
Cerealien 658
Ausführung der Untersuchung 659
Hülfsrohstoffe 660
Wassergehalt 660
Stärke 660
Wassergehalt 661
a) Scheibler's Methode 661
b) Bloch's Methode 662
Verfälschungen des Stärkemehls 663
Abfallstoffe 664
2) Dextrin 665
Kartoffelstärke 665
Gehalt der Kartoffelstärke an Stärkemehl 665
Kartoffeln 665
Gehalt der Kartoffeln an Stärkemehl (s. S. 649) 665
Hülfsrohstoffe 665
Dextrin 666
Quantitative Bestimmung des Dextrins 666
Gehalt an Stärkezucker. — Bestimmung der löslichen und unlöslichen Bestandtheile 667
Wassergehalt des käuflichen Dextrins 668
3) Stärkezucker (Traubenzucker) 668
Kartoffelstärke 669
Gehalt derselben an reinem Stärkemehl 669
Hülfsrohstoffe 669
Stärkezucker 670
Qualitative Nachweisung 671
Quantitative Bestimmung 671
Methode von Anthon 672
Vergährungsmethode 673
Bestimmung des Traubenzuckers nach Fehling 674
Bereitung der Fehling'schen Kupferlösung 675
Bereitung von reinem Traubenzucker 676
Titerstellung 677
Ausführung der Bestimmung 678
Allihn's Tabelle . . . . . 681 bis 685
Abänderung der Fehling'schen Methode 686
4) Rübenzucker 688
(*Allgemeines.*) Rüben 688
Hülfsrohstoff 688
Saftgewinnung. — Scheidung und Saturation. — Filtration und Verdampfung 689

Seite

Wiederbelebung der Knochenkohle. — Verkochen des Dicksaftes und Verarbeitung der Füllmasse 690
Verarbeitung der Melasse 690
Osmose. — Elution 690
Zuckerbestimmung. 1) Specifische-Gewichtsmethode 691
Specifische-Gewichts-Tabellen . . . . . 694 bis 698
2) Die Polarisationsmethode 699
I. Der Mitscherlich'sche Polarisationsapparat 700
II. Der Polarisationsapparat von Soleil und dessen von Scheibler-Ventzke verbesserte Form 705
Beim Polarisiren zu beachtende Punkte 713
Mategczek's Tabelle 715
3) Die Inversionsmethode 719
(*Rohstoff.*) Zuckerrüben 721
Bestimmung des Wassers, der Saftmenge und des Markgehalts der Rüben 721
Scheibler's Verfahren 724
Kalkstein und Aetzkalk 729
Kalkstein 729
1) Bestimmung des Calciumcarbonats 729
a) Gewichtsanalytische Methode 729
b) Bestimmung aus dem Volum des abgeschiedenen Kohlendioxyds (Tabelle zur Berechnung des Gewichts an Calciumcarbonat aus dem Volum des Kohlendioxyds nach Scheibler 731) 730
2) Bestimmung des Gehaltes an Kieselsäure und Thonerdesilicaten 730
3) Bestimmung des Eisen- und Aluminiumgehaltes 730
4) Bestimmung des Magnesiumgehaltes. — 5) Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes. — 6) Bestimmung des Gehaltes an Alkalien. — 7) Bestimmung des Wassergehaltes 732
Aetzkalk 733
1) Bestimmung des Calciumoxydgehaltes. — 2) Bestimmung der übrigen Stoffe 733
Knochenkohle 734
1) Bestimmung von Kohlenstoff und „Kiesel" 734
2) Bestimmung des Calciumsulfats. — 3) Bestimmung des Calciumcarbonats 735
Beschreibung des Apparates 736
Ausführung der Kohlensäurebestimmung (Tabelle I. Berechnung des Gewichtes des Kohlendioxyds etc. nach Scheibler 740. — Tabelle II. Procentische Bestimmung des Calciumcarbonats etc. nach Scheibler 741) 737
4) Bestimmung des Wassergehaltes 739
5) Bestimmung der Phosphorsäure. — 6) Bestimmung der organischen Stoffe. — 7) Bestimmung des specifischen Gewichts 742
Salzsäure. — Schwefelsäure 742
Aetznatron und Soda 743
(*Betrieb.*) Saftgewinnung 743
Probenahme und Vorbereitung. — Absoluter Zuckergehalt. — Bestimmung der Qualität des Saftes 743
1) Gewichtsmethode 744
2) Maassmethode 745
Oswald's Polarisationstabellen . . . . . 747 bis 750

Seite

Polarisationstafel für das Mitscherlich'sche Instrument 751 bis 753
Polarisationstafel für das Soleil-Dubosq'sche Instrument . . 754
3) Sickel's Alkoholmethode 755
4) Methode von Eisfeldt und Follenius 756
Nichtzucker (s. a. Anhang XXXI) 757
1) Anorganischer Nichtzucker 759
Aeltere Methode. — Methode nach Scheibler 759
2) Organischer Nichtzucker 760
Rückstände der Saftgewinnung 760
Zuckergehalt 760
1) Diffusionsrückstände. — 2) Diffusionsabflusswässer . . 761
3) Rückstände, herrührend vom Pressverfahren 761
Scheidung und Saturation 762
1) Kalk 762
Gehalt der Kalkmilch 763
2) Saturationsgase 763
Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd 763
Kohlendioxyd 764
a) Stammer's Apparat 764
b) Scheibler's Apparat 765
3) Saturationsschlamm 770
Wasserbestimmung. — Zuckerbestimmung 770
Stickstoffbestimmung 772
4) Säfte 772
Bestimmung der Trockensubstanz. — Zuckerbestimmung . . 772
Bestimmung der Alkalität 772
Filtration und Verdampfung 773
1) Feststellung des Effectes der Reinigung. — 2) Bestimmung der Alkalität der Säfte 773
3) Feststellung der Farbe der Säfte 774
Bestimmung der Farbe und der Entfärbungskraft mittelst des Stammer'schen Farbenmaasses 776
4) Die Filterabsüsswässer 777
Knochenkohle und Wiederbelebung derselben 779
1) Calciumhydroxyd, bezw. Calciumcarbonat (Scheibler's Tabelle zur Berechnung der Salzsäure 780) 779
2) Calciumsulfat 779
3) Organische Substanzen. — 4) Entfärbende Kraft der Knochenkohle 781
5) Knochenkohleabfall 782
Füllmasse, Syrup, Melasse. (Osmose. Elutionen) 782
1) Füllmassen 782
Wasserbestimmung 782
Zuckerbestimmung. — Nichtzuckergehalt. — Aschengehalt . . 783
Alkalität. — Invertzucker 783
Quotientberechnung. — Bestimmung der Farbe 784
2) Syrupe 784
3) Melasse 784
Grad der Erschöpfung einer Melasse 784
Ermittelung des specifischen Gewichts 785
Melasseentzuckerung 785
Osmoseverfahren 785
Ermittelung der Quotienten 785
Wasserbestimmung. — Osmosewasser 786

Seite
Elution 786
Aetzkalk. — Melasse- und Zuckerkalk 786
Wassergehalt. — Die Bestimmung der übrigen Bestandtheile des Zuckerkalkes 786
Endlaugen 789
Andere Melasseentzuckerungsverfahren 789
(*Producte der Zuckerfabrikation.*) Wassergehalt. — Zuckergehalt 790
Scheibler's Tabelle für die Hundert-Polarisation . . . 791 bis 792
Nichtzucker. — Invertzucker. — Bestimmung des Raffinationswerthes (Rendement) der Rohzuckerproducte 793
Scheibler's Verfahren 793
Anhang. Nähere Untersuchung des organischen Nichtzuckers 797
I. Organische Säuren oder Verbindungen, welche die Rolle einer Säure spielen können 798
A. Qualitative Bestimmung der organischen Säuren 798
Tabelle I. Nichtflüchtige Säuren 798
Tabelle II. Seltenere nichtflüchtige Säuren 799
Tabelle III. Flüchtige Säuren 800
B. Annähernde quantitative Gesammtbestimmung der organischen Säuren 801
Nichtflüchtige Säuren. — Flüchtige Säuren 801
C. Genaue quantitative Gesammtbestimmung der organischen Säuren und Salze mit mineralischer Basis und organischen oder unorganischen Säuren nach Laugier 802
a) Ausziehung der Säuren. — b) Bestimmung des Gesammtgewichts der Säuren. — c) Bestimmung des Gewichts der Salze 802
D. Quantitative Bestimmung der einzelnen flüchtigen organischen Säuren 803
Quantitative Bestimmung der Essigsäure nach Schlösing . . . 803
E. Quantitative Bestimmung der Oxal-, Citronen- und Aepfelsäure 804
II. Stickstoffhaltige organische Substanzen nebst Salpetersäure und Ammoniak 805
a) Bestimmung des Gesammtstickstoffs 805
b) Bestimmung der Salpetersäure. — c) Bestimmung des Ammoniaks 806
Einzelbestimmung von einigen stickstoffhaltigen organischen Substanzen 807
Albumin. — Legumin. — Albumin und Legumin nebeneinander. — Leucin und Tyrosin. — Asparagin 807
Betaïn. — Trimethylamin 808
III. Stickstofffreie organische Substanzen 809
Cellulose. — Pectin und Parapectin. — Pectose 809
Gummiartige Stoffe. — Mannit. — Invertzucker 810
Nachtrag. — Tabelle I. und II. . . . . 811 bis 813

XIV. Bier.

Wasser. — Hopfen 816
Gehaltsermittelung. — Prüfung auf Schwefelung 817
Gerste 818

Seite

Die Schwere der Gerste 818
Wassergehalt. — Keimfähigkeit 819
Die stickstoffhaltigen Bestandtheile. — Stärkemehlgehalt 820
Die Asche. — Das Fett. — Alkoholextract 821
Brauerpech 821
Malz und Würze 822
Wassergehalt 822
Extractausbeute 823
Maischapparat von Reischauer 824
Bestimmung der Maltose 827
Bestimmung des Dextrins. — Bestimmung der stickstoffhaltigen Bestandtheile (Proteïnstoffe) 829
Bestimmung des Gehaltes der Würze an Säure 830
Bestimmung des Säuregehalts des Malzes. — Bestimmung der Vollmundigkeit (Viscosimeter von Reischauer 831) 831
Bestimmung des Farbengrades (Farbenmaass v. Stammer 832) 831
Bestimmung der Asche 833
Naturwürzen, d. h. die aus den Brauereien kommenden gehopften oder auch ungehopften Würzen 833
Bier 833
Kohlensäure 833
Kohlensäurebestimmungsapparat 834
Extractrest 836
Bestimmung des Alkohols 837
Ebullioskop von Malligand 838
Extractgehalt der Stammwürze. — Vergährungsgrad. — Die einzelnen Extractbestandtheile 840
Unvergohrener Zucker, Dextrin, Säure, Aschebestandtheile . . 840
Vollmundigkeit und Farbengrad 840
Verschiedene Bestandtheile und Eigenschaften 841
Surrogate im Bier 841
Methode von Griessmayer 841
Verfahren von Clausnizer 842
Antiseptische Mittel 843
Farbstoffe 844
Alkaloide und fremde Bitterstoffe 845
Prüfung auf Alkaloide von Dragendorff 846
Nebenerzeugnisse und Abfälle 848
1) Hopfenrückstände, 2) Maischrückstände: Treber, Oberteig, Glattwasser, 3) Malzkeime, 4) Hefe, 5) Fassgeläger 848
Extracttabelle für Würze und Bier . . . . . 851 bis 856

XV. Spiritus (und Presshefe).

(*Rohstoff.*) I. Alkoholbildende Stoffe 857
1) Zuckerrüben 857
2) Melasse 857
Gehalt an Zucker 857
Schwergährigkeit der Melassen 858
3) Kartoffeln 858
Verfahren nach Märcker 858
Bereitung der Fehling'schen Lösung. — Reduction 859
Stärkemehlbestimmung nach dem specif. Gewicht der Kartoffeln 859

Seite

a) Hurtzig's und Reimann's Kartoffelwage. — b) Krocker's Kartoffelprober 861
4) Körnerfrüchte 862
Balling's Methode 862
Inversion 863
5) Malz 863
II. Hefebildende Stoffe 863
Stickstoffhaltige Bestandtheile 863
Bestimmung der löslichen Bestandtheile 863
(*Betrieb.*) I. Alkoholbildende Stoffe 863
a) In süsser Maische 863
Treber 864
Mechanische Untersuchung. — Chemische Untersuchung . 864
Der lösliche Theil der Maische 864
Saccharometertabelle . . . . . 865 bis 870
Chemische Bestimmung der gelösten Stärke 870
Analytischer Befund einer Maischeuntersuchung 872
Das Volumen der Treber. — Die Aufschliessung der Stärke 873
b) Alkoholbildende Stoffe in vergohrener Maische 873
II. Zersetzungsproducte der alkoholbildenden Stoffe 874
Bestimmung des Alkohols in vergohrenen Flüssigkeiten 874
Bestimmung der Säure 875
Bestimmung der Gesammtsäure. — Bestimmung von Essigsäure und Milchsäure getrennt 876
Bezeichnung des Säuregehaltes u. s. w. 876
Prüfung auf Diastase 877
Daten zur Feststellung der Ausnutzung des Rohmaterials auf Spiritus 877
Die Gährungsgleichung 877
Unreinlichkeitsquotient 878
III. Untersuchung der hefebildenden Stoffe 878
Bestimmung des Stickstoffs in den Trebern 878
Bestimmung des in der Maische gelösten Stickstoffs 878
Die Stickstoffbilanz einer Presshefenmaische. — Bestimmung des Gehalts einer Maische an diffusibelen stickstoffhaltigen Körpern. — Die löslichen stickstoffhaltigen Körper der Kartoffeln und des Malzes 879
Mikroskopische Untersuchung der Maischen 879
Morphologische Beschaffenheit der Hefenzellen 880
Hefenzählmethode 880
Verfahren bei der Zählung 881
(*Product.*) Spiritus 882
Stärke des Spiritus (Alkoholtabelle I und II 883 bis 885) 882
Untersuchung des Spiritus auf Fuselöl 882
Presshefe 882
Gährkraft. — Mikroskopische Untersuchung 882
Fuselöl. — Schlempe (s. a. „Betrieb" S. 875) 886

XVI. Essig, Essigsäure, Acetate und Holzgeist.

1) Allgemeines 887
2) Spiritusessig 888

Seite
Spiritus 888
Bestimmung des Alkoholgehaltes in einem denaturirten Spiritus . 888
Wein, Bier, vergohrene Fruchtsäfte u. s. w. — Wasser 888
Eisengehalt. — Natriumchlorid 889
Härtebestimmung des Wassers 889
Darstellung der Seifenlösung. — Calciumchloridlösung von bestimmtem Gehalte 889
Essiggut 889
Essigbildungsprober 890
Ausbeute 890
Essig 891
Speiseessig. — Weinessig. — Bieressig. — Obstessige. — Spiritusessig. — Rübenessig 891
Gehalt 891
Aräometrische Bestimmung 891
Tabelle von A. C. Oudemans 892
Acidimetrische Bestimmung 893
Fehlerhafte Methoden 893
Volumetrische Bestimmung des Gehaltes an Essigsäure . . 895
Darstellung der Normallösungen 897
Normaloxalsäure. — Normalkali 897
Normalammoniaklösung. — Phenolphtaleïnlösung. — Lackmustinctur 898
Unterscheidung der Essigsorten 899
Verfälschung des Essigs 899
Freie Mineralsäuren (Qualitative Prüfung) 899
(Quantitative Prüfung) 901
Organische Säuren und andere organische Beimengungen . . 901
Metallische Beimengungen (Kupfer, Blei und Zinn) 901
3) Holzessig und Essigsäure 902
Holzessig 902
Fresenius' Methode 903
Essigsäure 905
Verunreinigungen. — Gehaltsbestimmung 905
Eisessig (s. a. Essigsäure) 905
Rüdorff's Methode 906
Bardy's Methode 907
Anhang: Holzgeist. (Methylalkohol) 907
Gehaltsbestimmung 907
Methode von Krell 907
Tabelle von Oudemans 908
Methode von Krämer und Grodzki 909
Modification von Bardey und Bordet 910
Verunreinigungen 911
Nachweisung von Aethylalkohol. — Nachweis von Aceton etc. 911

XVII. Leder und Leim.

1) Leder 913
(*Rohstoffe.*) 1) Häute und Felle 913
2) Gerbstoffe 913

Seite

Methoden der Gerbsäurebestimmung 914
Lohmesser 914
Gewichtsanalytische Methode von Davy. — Das von Fleck und Wolf angegebene Verfahren 915
Pribram's Verfahren. — Persoz's Methode 916
Colorimetrische Methode von Wildenstein. — Methode von Fehling 917
Methoden von Lipowitz, Gerland, K. Hammer, Franz Schulze und Salzer . . . . . 918 bis 920
Methode von Mittenzwey und Terreil 921
Grassi's Methode. — Wagner's Methode 923
Die von Neubauer modificirte Methode Löwenthal's 925
Uebersichtliche Vergleichung der Resultate der vorstehend beschriebenen Methoden 931
3) Wasser. — 4) Kalk 932
5) Einfettungsmittel 933
a) Talg. — b) Paraffin. — c) Degras 933
Bestimmung des Aschengehalts 934
d) Thran. — e) Glycerin 934
(*Erzeugniss.*) Leder 934
Marquis' Verfahren 935
1) Bestimmung des Fettes und Harzes. — 2) Bestimmung des Kalkes im Leder. — 3) Bestimmung der Gerbbestandtheile 935
Untersuchungsmethode nach Heinzerling 936
Wasserbestimmung. — Aschengehalt. — Fettgehalt 936
Stickstoffbestimmung 937
Gerbstoff 938
1) Gerbsäure. — 2) Mineralische Gerbmittel 938
Gare. — Nachweisung von Beschwerungsmitteln im Leder . . 938
Physikalische Prüfungsmethoden des Leders 939
I. Volumenveränderung und Widerstandsfähigkeit gegen Wasser 939
II. Prüfung der Festigkeit des Leders 940
2) Leim 941
(*Rohstoff.*) I. Rohstoffe zur Lederleimfabrikation . . 942
Bestimmung der Verunreinigung und des Wassergehaltes 942
II. Knochen 943
(*Betrieb.*) I. Lederleimfabrikation 943
II. Knochenleimfabrikation 943
Säureverfahren 943
Dämpfverfahren 944
(*Erzeugniss.*) I. Tafelleim 944
Wasserbestimmung 944
Gehaltsbestimmung 945
a) Prüfung auf chemischem Wege 945
b) Prüfung auf mechanischem Wege 945
Prüfung auf Verunreinigungen 946
II. Leimgalderte (Fassleim) 947

XVIII. Metallsalze.

1) Eisensalze 949
Eisenvitriol 949

Seite
2) Aluminiumsalze . . . 949
Alaun (Kalium- und Ammonaluminiumsulfat) . . . 949
Alaunschiefer und Alaunerde . . . 949
Kalium- (seltener) Ammoniumsalze . . . 950
Rohlauge . . . 950
Gaarlauge . . . 952
Mutterlauge . . . 953
Raffinirter Alaun und Rückstände . . . 953
Alaun . . . 954
Qualitative Prüfung . . . 954
Schwefelsäure. — Eisen . . . 954
Quantitative Analyse . . . 954
Aluminsulfat . . . 954
3) Kupfersalze . . . 955
Kupfervitriol . . . 955
4) Bleisalze . . . 956
Bleizucker (Bleiacetat) . . . 956
5) Silbersalze . . . 956
Silbernitrat (Höllenstein) . . . 956
6) Goldsalze . . . 957
Goldchlorid, Natrium- und Ammongoldchlorid . . . 957
Goldhaltige Lösungen . . . 957
7) Zinksalze . . . 957
Zinkvitriol . . . 957
Chlorzink . . . 958
8) Chromsalze . . . 958
Chromsaures Kalium . . . 958
Chromeisenstein . . . 958
1) Methode von Gent . . . 958
2) Methode von A. Mitscherlich . . . 959
Kaliumchromate . . . 960
1) Methode mittelst Chamäleon. — 2) Jodprobe . . . 960
Bleichromate (Chromgelb, Chromroth, Chromorange, Mischfarben) (s. S. 973) . . . 961
9) Zinnverbindungen . . . 961
Phosphorzinn . . . 961
Zinnchlorür (Zinnsalz) . . . 961
Ammonzinnchlorid . . . 961
Natriumstannat (Zinnsaures Natrium) . . . 962

XIX. Farbstoffe und zugehörige Industrieen.

A. Der Natur unmittelbar entstammende kohlenstoffhaltige Farbstoffe . . . 963
α. Aus dem Pflanzenreiche . . . 963
Rothe Farbstoffe . . . 963
Krapp . . . 963
Verfälschungen . . . 963
Wassergehalt. — Färbevermögen. — Probefärben . . . 964
Verhalten des Farbstoffes auf der Faser . . . 965
Krapppräparate . . . 965

Seite

Rothholz . . . 965
Rothholzextract . . . 965
Verhalten des Farbstoffs auf der Faser . . . 966
Santelholz. — Verhalten auf der Faser . . . 966
Safflor. — Verhalten auf der Faser . . . 966
Blaue Farbstoffe . . . 966
Indigo . . . 966
Farbstoffbestimmung . . . 966
1) Wägung . . . 966
2) Probefärben. — 3) Colorimetrische Proben. — 4) Bestimmung durch Titration. — Verhalten auf der Faser . . 967
Indigocarmin. — Verhalten auf der Faser . . . 967
Blauholz — Verhalten auf der Faser . . . 967
Blauholzextract . . . 967
Orseille, Persio. — Verhalten auf der Faser . . . 968
Gelbe Farbstoffe . . . 968
Gelbholz . . . 968
Gelbe Farbstoffe . . . 968
Verhalten auf der Faser . . . 969
Quercitron und Flavin. — Verhalten auf der Faser . . . 969
Quercitronextract . . . 969
Kreuzbeeren. — Verhalten auf der Faser . . . 969
Kreuzbeerenextract . . . 969
Fisetholz. — Verhalten auf der Faser . . . 969
Curcuma. — Verhalten auf der Faser . . . 969
Wau. — Verhalten auf der Faser . . . 969
Orlean. — Verhalten auf der Faser . . . 970
β. **Dem Thierreich entstammende Farbstoffe** . . . 970
Cochenille. — Mineralische Beimengungen. — Farbstoffbestimmung. — Verhalten auf der Faser . . . 970
Ammoniakalische Cochenille . . . 970
Kermesbeeren . . . 970
Laç-Dye . . . 970

B. **Künstliche Farbstoffe** . . . 971
α. **Künstliche mineralische Farbstoffe** . . . 971
Bleiweiss . . . 971
Zinnober . . . 972
Mennige . . . 972
(Bleisuperoxyd) . . . 973
Bleichromat (Chromgelb, Chromroth und Chromorange) . . . 973
Verhalten auf der Faser . . . 974
Ultramarin (blaues) . . . 974
Eintheilung. — Beimengungen. — Verhalten gegen Reagentien. — Reinheit der Nüance. — Farbenreichthum. — Feinheit. — 975
Druckproben und Haltbarkeit . . . 975
Prüfung auf Alaunbeständigkeit. — Verhalten des Farbstoffes auf der Faser . . . 976
Chromgrün (Guignet's Grün) . . . 976
Berlinerblau. — Verhalten auf der Faser . . . 976
Zinkweiss . . . 976
β. **Künstliche kohlenstoffhaltige Farbstoffe** . . . 977
Theerdestillation . . . 977
Theer. — Abscheidung des Wassers. — Destillation . . . 977
Phenol. — Rohanthracen . . . 979

Seite

Anilinfarbstoffe 980
Fuchsin. — Anilinöl 980
Arsensäure. — Nitrobenzol 981
Gang der Schmelze. — Die Schmelze selbst 981
Fuchsin. — Verhalten auf der Faser 982
Säurefuchsin 982
Saffranin. — Anilinöl. — Saffranin. — Verhalten auf der Faser . 982
Azofarbstoffe 982
Chrysoïdin 982
Aechtgelb, Säuregelb. — Orangé 2, Poirier. — Tropaeolin OO (Witt). — Anilinorange N. extra (Bindschedler und Busch). — Aechtroth, Rocceline. — Xylidin, Ponçeau. — Coccinin. — Bordeau. — Scharlach 3 B (Bayer), Biebricher Scharlach 983
Anilinblau. — Rosanilin. — Anilin 983
Acetate und Benzoate. — Schmelze. — Rosanilinblau. — Wasserlösliche Blau 984
Feuchtigkeitsgehalt. — Mineralische Beimengungen 984
Organische Beimengungen. — Farbstoffbestimmung. — Verhalten auf der Faser 985
Diphenylaminblau. — Verhalten auf der Faser 985
Methylenblau. — Verhalten auf der Faser 985
Induline. — Verhalten auf der Faser 986
Methylgrün. — Verhalten auf der Faser 986
Malachatgrün (Solidgrün, Bittermandelölgrün, Benzoylgrün, Victoriagrün, Neugrün u. s. w.) — Verhalten auf der Faser 986
Helvetiagrün, Vertacide etc. — Verhalten auf der Faser . . 987
Methylanilinviolett 987
Holzgeist. — Methylanilin 987
Prüfung auf Anilin. — Prüfung auf Monomethylanilin 987
Methylviolett. — Verhalten auf der Faser 988
Anilinschwarz — Verhalten auf der Faser 988
Phenolfarbstoffe 988
Pikrinsäure. — Phenol 988
Pikrinsäure. — Verhalten auf der Faser 989
Victoriaorange. — Verhalten auf der Faser 989
Corallin. — Gelbes Corallin. — Rothes Corallin. — Verhalten auf der Faser 989
Eosin. — Resorcin. — Phtalsäureanhydrid. — Verhalten auf der Faser 990
Tetrajodfluoresceïn-Natrium — Verhalten auf der Faser . 990
Safrosin. — Verhalten auf der Faser 991
Aethyl- oder Methyleosin. — Verhalten auf der Faser . . . 991
Coeruleïn. — Verhalten auf der Faser 991
Anhang 992
Naphtalinfarben 992
Magdalaroth. — Verhalten auf der Faser 992
Naphtalingelb (Martiusgelb, Binitronaphtol). — Verhalten auf der Faser 992
Anthracenfarbstoffe 992
Alizarinroth (Alizarin). — Rohanthracen 992
Oleum. — Kaliumpyrochromat. — Anthrachinon. — Alizarinroth 993
Farbstoffbestimmung 994
Verhalten des Farbstoffes auf der Faser 995
Alizarinorange (Mononitroalizarin). — Alizarin. — Wasserbestimmung 995

Seite

Aschengehalt. — Färbekraft. — Verhalten auf der Faser . . 996
Alizarinblau. — Wassergehalt. — Färbekraft. — Verhalten auf der Faser 996

XX. Thonwaaren.

(*Rohstoff*) *Thon.* Allgemeines 998
1) Kaolin oder Porcellanerde 998
2) Pfeifenthon oder Walkererde. — 3) Gemeiner oder Töpferthon. — 4) Kalkfreie Thone. — 5) Kalkhaltige Thone . . 999
Entnahme der Probe 1000
A. Mechanische Thonanalyse 1000
Schlämmanalyse. — Thonsubstanz. — Schluff 1001
Staubsand. — Feinsand. — Grobsand 1002
1) Schlämmanalyse nach Fr. Schulze 1002
Ausführung der Analyse 1003
2) Schlämmanalyse nach E. Schöne. — Der Apparat 1003
Ausführung der Analyse 1009
B. Chemische Thonanalyse 1013
Nachweis der in Wasser löslichen Bestandtheile. — I. Quantitative Thonanalyse nach Fresenius und C. Bischof 1014
1) Wassergehalt. — 2) Organische Substanzen 1014
3) Gesammtkieselsäure 1015
4) Nicht gebundene Kieselsäure und Sand 1016
Ermittelung der Formen, in denen die Kieselsäure vorhanden . 1016
A. Kieselsäure in chemischer Verbindung mit den Basen (kieselsaure Salze). — B. Kieselsäure (hydrat) als solche. — C. Quarzsand oder Silicatsand (Anhydrid) (z. B. Feldspathsand) 1017
5) Thonerde und Eisenoxyd 1017
6) Kalk und Magnesia 1019
7) Alkalien 1020
8) Schwefel 1021
II. Abgekürzte Thonanalyse nach Richters 1021
Theil 1 (Calcium, Magnesium). — Theil 2 (Thonerde u. Eisenoxyd) 1021
Theil 3 (Alkalien). — Bestimmung der dem Thon mechanisch beigemischten Sandmenge. — Gesammtgehalt an Kieselsäure 1022
III. Rationelle Thonanalyse nach Seger und Aron 1022
C. Pyrometrische Untersuchung des Thones 1024
I. Empirische Prüfung auf Feuerfestigkeit 1026
II. Pyrometrische Prüfung nach C. Otto 1027
III. Indirecte pyrometrische Prüfung nach Richters und Bischof . 1028
1) Thonerdemethode nach Richters 1030
2) Thonerde-Kieselsäure-Methode nach Bischof 1031
I. Classe: Steinkohlenthone 1034
II. Classe: Kaoline 1035
III. Classe, Gruppe 1: kieselreich, rein aber wenig bindend 1035
Gruppe 2: Fette, feuerfeste Thone mit hohem Bindevermögen 1036
IV. Classe: Fette Thone von hohem Bindevermögen und hoher Strengflüssigkeit 1036
V. Classe: Kaolinartige Thone von secundärer Lagerstätte . 1036
VI. Classe: Mittelmässige Braunkohlenthone 1036
VII. Classe: Gewöhnliche Braunkohlenthone 1036

Seite

D. Prüfung des Thones auf Bindevermögen, Plasticität, Schwindung und Porosität 1037
1) Bestimmung des Bindevermögens 1038
a) Mit Hülfe von Sand unter Beobachtung des Abstaubens . 1038
b) Mit Hülfe von Sand unter Beobachtung der Zerdrückbarkeit 1039
c) Mit Hülfe der von dem Thone aufgenommenen Wassermenge 1039
2) Bestimmung der Plasticität 1039
3) Bestimmung der Schwindung der Thone. — 4) Bestimmung der Porosität 1040
(*Betrieb und Erzeugniss.*) Bleiglasuren 1041
Zusammensetzung der Massen und Glasuren 1042
Verfahren in Charlottenburg 1042
Brennprocess 1047

XXI. Glas.

Bestandtheile des Glases 1049
Kieselsäure. — Kalk 1053
Mennige und Glätte. — Soda, Potasche 1054
Glaubersalz. — Flussspath 1055
Braunstein 1056
Urgesteine 1057
Glas 1057
Untersuchung mittelst Gebläse oder Löthrohr 1057
Gewichtsanalytische Bestimmung der einzelnen Bestandtheile des Glases 1062
Analyse bleifreier Gläser 1063
Bestimmung der Kieselsäure 1063
Bestimmung des Barits. — Bestimmung der Thonerde, des Eisenoxyds und Manganoxyds zusammen 1064
Bestimmung der Thonerde, des Eisenoxyds und des Manganoxyds einzeln 1065
Bestimmung des Kalks und der Magnesia. — Bestimmung der Schwefelsäure. — Bestimmung der Alkalien 1066
Analyse bleihaltiger Gläser 1067
Bestimmung der Kieselsäure 1067
Bestimmung des Bleioxyds. — Bestimmung der übrigen Bestandtheile in Bleigläsern 1068

I.

Wasseruntersuchung [1]).

Uebersicht. Nach dem Vorkommen des Wassers, soweit es für gewerbliche Zwecke in Betracht kommt, unterscheidet man bekanntermaassen zwischen Quell-, Brunnen-, Bach-, Fluss- und Regenwasser; dieselben weichen, was Qualität und Quantität der in ihnen gelösten Substanzen anbetrifft, bedeutend von einander ab. Im Brunnen- und Quellwasser ist die Menge der gelösten Substanzen am bedeutendsten, am geringsten im Regenwasser, zwischen diesen stehen Bach- und Flusswasser.

Bestandtheile. Die in diesen süssen Gewässern am häufigsten vorkommenden Substanzen bestehen in überwiegender Menge aus Salzen, und zwar sind es solche der Salzsäure, salpetrigen Säure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Kohlensäure und der Phosphorsäure, welche als positiven Bestandtheil die Alkalimetalle, Ammonium, Magnesium, Calcium, Aluminium oder Eisen enthalten; ausserdem kommen Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und organische Materie vor. Sehr zu beachten ist die durch örtliche Verhältnisse hervorgerufene Aenderung der ursprünglichen Beschaffenheit eines Wassers; vor allem die Verunreinigung des Brunnen-, Bach- oder Flusswassers durch die löslichen Bestandtheile von Auswurfsstoffen (von Tagewasser, Cloakenflüssigkeit, Grundwasser stark mit Mist und Jauche getränkter Felder und von Abfallstoffen aus Fabriken). Diejenigen Substanzen, die bei der Beurtheilung eines Wassers, welches in der Farbstofffabrikation, Färberei, Bierbrauerei, Zuckerfabrikation, Rohseidenindustrie u. s. w. oder als Speisewasser für Dampfkessel verwendet werden soll, eine Rolle spielen, sind folgende: Chlor, salpetrige Säure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Am-

[1]) Benutzt wurden bei der Bearbeitung dieses Capitels: Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. VI. Aufl. Classen, Grundriss der analytischen Chemie. II. Aufl. Kubel-Tiemann, Anleitung zur Untersuchung von Wasser etc. II. Aufl.

moniak, Calcium, Magnesium, Eisen und organische Materie. Nur auf diese Stoffe wird im Folgenden Rücksicht genommen werden.

Die Untersuchung selbst. *Einsammeln der Durchschnittsprobe.* Dasselbe ist von grösster Wichtigkeit und daher mit Umsicht auszuführen. Zur Füllung dienen sorgfältig gereinigte Glasflaschen von weissem Glase, die mit Glasstopfen oder in Ermangelung solcher mit gut ausgewaschenen und in Pergamentpapier gehüllten Korkstopfen verschlossen werden. Die Flaschen werden zwei- bis dreimal mit dem zu untersuchenden Wasser ausgespült und erst dann definitiv gefüllt. Will man ein Brunnenwasser untersuchen, so lässt man das beim Pumpen zuerst auslaufende Wasser, welches längere Zeit in der Röhre gestanden hat, fort und benutzt erst die später ausfliessenden Theile. Leitungswasser nimmt man aus einer häufig gebrauchten Röhre und nicht aus einem Sammelbehälter.

Bestimmung des festen Rückstandes. 500 ccm [1]) Wasser werden in einer gewogenen Platin- oder Porcellanschale zur Trockne verdampft. Das Erhitzen geschieht anfänglich auf dem Drahtnetz, doch so, dass das Wasser nie ins Sieden geräth, später auf dem Wasserbade, schliesslich in einem Luftbade bei einer Temperatur von 150° C. Der Gewichtsunterschied giebt die Menge der gesammten festen Bestandtheile an. Die Menge der organischen Materie ergiebt sich annähernd, wenn man den Rückstand glüht, nach dem Erkalten mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat befeuchtet, trocknet und auf 150° erhitzt, aus dem Verlust.

Chlor. Der Nachweis von Chlormetallen geschieht mittelst Silbernitratlösung. Die quantitative Bestimmung des Chlors wird ausgeführt: 1) gewichtsanalytisch mittelst Silbernitratlösung nach bekannter Methode; man verwendet 500 ccm oder mehr; 2) maassanalytisch mittelst Silbernitratlösung, von welcher 1 ccm 0,00355 g Chlor entspricht (also in einem Liter der Lösung 17 g Silbernitrat). Die anzuwendende Menge Wasser beträgt 50 bis 100 ccm. Nach dem Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Bikaliumpyrochromatlösung lässt man die Silberlösung aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette so lange zu dem Wasser hinzufliessen, bis der entstehende Niederschlag eine schwach röthliche Färbung (von Silberchromat) annimmt.

Salpetrige Säure. 50 ccm Wasser werden mit einigen Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure und dann mit Jodzinkstärkekleister [2])

[1]) Da das specifische Gewicht der meisten süssen Gewässer nur um ein Geringes höher ist als das des reinen Wassers, so kann man ohne Beeinflussung der Brauchbarkeit der Resultate das zu untersuchende Wasser der Bequemlichkeit halber abmessen.

[2]) 5 g Stärkemehl, 20 g Zinkchlorid und 100 ccm Wasser werden unter Ersetzung des verdampfenden Wassers so lange gekocht, bis die Flüssigkeit fast klar geworden ist, dann setzt man 2 g reines Zinkjodid hinzu, verdünnt bis zum Liter und filtrirt. Die Lösung muss im Dunkeln aufbewahrt werden.

versetzt. Tritt Blaufärbung ein, so war salpetrige Säure vorhanden. Feldhausen und Kubel bestimmen die salpetrige Säure (quantitativ) durch die Menge von Chamäleonlösung, welche erforderlich ist, die salpetrige Säure in Salpetersäure überzuführen. Um den schädlichen Einfluss organischer Substanzen zu vermeiden, verfahren sie in folgender Weise. 100 ccm Wasser werden mit einem Ueberschusse (also je nach den Umständen mit 5, 10, 20 ccm) einer $^1/_{100}$-Normal-Chamäleonlösung und mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) versetzt, sodann fügt man zu der rothen Lösung sofort einen Ueberschuss von Eisenammonsulfatlösung von bekanntem Gehalte hinzu und titrirt diesen Ueberschuss der Eisenoxydullösung mit Chamäleonlösung zurück; sobald die Flüssigkeit — wenn auch nur für kurze Zeit — eine blassrothe Färbung zeigt, hört man mit dem Zusatz von Kaliumpermanganat auf. Subtrahirt man von der Anzahl der im Ganzen verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung die zugesetzten Cubikcentimeter Eisenoxydullösung, so erhält man die Menge Chamäleonlösung, welche zur Oxydation der salpetrigen Säure erforderlich war. Zur Herstellung der $^1/_{100}$-Normal-Eisenlösung löst man 3,92 g reines trockenes Eisenammonsulfat, $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O]$ im Literkolben in ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser zu einem Liter. Die Chamäleonlösung wird erhalten, wenn man 0,34 bis 0,36 g Kaliumpermanganat in einem Liter destillirten Wassers löst und diese Lösung so verdünnt, dass sie mit der eben erwähnten Eisenlösung gleichwerthig ist (1 ccm derselben entspricht dann 0,00019 g N_2O_3). Nach dem Hinzufügen von 10 ccm der Chamäleonlösung zu 10 ccm der mit 2 bis 3 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzten Eisenlösung muss die Flüssigkeit noch schwach röthlich gefärbt erscheinen.

Salpetersäure. Zum (qualitativen) Nachweis der Salpetersäure versetzt man 20 ccm Wasser schnell mit 40 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure und fügt sofort sehr verdünnte Indigolösung tropfenweise hinzu. Werden mehr als einige Tropfen entfärbt, so war Salpetersäure vorhanden.

Die einfachste und für viele Zwecke genügende Methode, die Salpetersäure quantitativ zu bestimmen, ist die von Marx-Trommsdorf; sie beruht auf der Entfärbung einer Indigolösung durch Salpetersäure. Die Ausführung geschieht in folgender Weise. 25 ccm des zu prüfenden Wassers werden schnell mit 50 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt; in dieses 110 bis 120° C. warme Gemisch lässt man nun unter Umschütteln so lange verdünnte Indigolösung eintröpfeln, bis die Flüssigkeit schwach bläulich grün gefärbt erscheint. Die Menge verbrauchter Indigolösung fügt man bei einem zweiten, unter denselben Bedingungen angestellten, Versuche auf einmal hinzu und titrirt wieder bis zur Grünfärbung. Das Resultat des zweiten Versuches ist das richtige. Sind in 25 ccm eines Wassers mehr als 0,003 bis 0,004 g Salpetersäure enthalten, so muss es mit destillirtem Wasser entsprechend verdünnt werden. Es

ist nicht ganz leicht bei der bräunlich gelben Farbe der Oxydationsproducte des Indigos die Endreaction scharf zu erkennen; man stellt daher, um sich im Erkennen der Endreaction zu üben, zweckmässig Versuche mit reinen Salpeterlösungen an, welche in 25 ccm verschiedene Mengen Salpetersäure (0,0005 bis 0,004 g) enthalten.

Diese Methode liefert ein zu niedriges Resultat, wenn leicht oxydirbare organische Substanzen vorhanden sind, da die Salpetersäure dann auch auf diese einwirkt. Man kann in diesem Falle zunächst die Bestimmung der organischen Substanzen mittelst Chamäleonlösung ausführen, indem man in 100 ccm des zu prüfenden Wassers die organischen Substanzen zerstört[1]), nach dem Versuche bis auf 150 ccm verdünnt und nun von dieser Menge 25 ccm verwendet. Das Resultat ist mit $^3/_2$ zu multipliciren, um zu erfahren, wie viel Salpetersäure in 25 ccm des Wassers vorhanden ist. Man gebraucht zur Ausführung dieser Methode 1) eine Auflösung von 1,8724 g reinem Kaliumnitrat in 1 l destillirtem Wasser; 1 ccm dieser Lösung = 0,001 g N_2O_5. 2) eine Indigolösung, von welcher 6 bis 8 ccm 0,001 g Salpetersäure entsprechen. Um diese Lösung darzustellen, trägt man 1 Theil fein zerriebenes Indigotin unter stetem Umrühren in kleinen Portionen in 6 Theile rauchender Schwefelsäure ein. Nach kurzer Zeit giesst man die blaue Flüssigkeit in 240 Theile destillirtes Wasser und filtrirt. Diese Lösung dient zum qualitativen Nachweis der Salpetersäure. Soll sie zur quantitativen Bestimmung dieser Säure dienen, so wird sie zunächst so weit verdünnt, dass sie in 12 bis 15 Millimeter dicken Schichten durchsichtig zu werden anfängt. Man ermittelt nun nach der oben beschriebenen Methode die Anzahl Cubikcentimeter der Indigolösung, welche erforderlich sind, um in 25 ccm einer 0,001 g N_2O_5 enthaltenden Flüssigkeit[2]) eine bläulich grüne Farbe hervorzurufen. Es sollen 6 bis 8 ccm der Lösung nöthig sein.

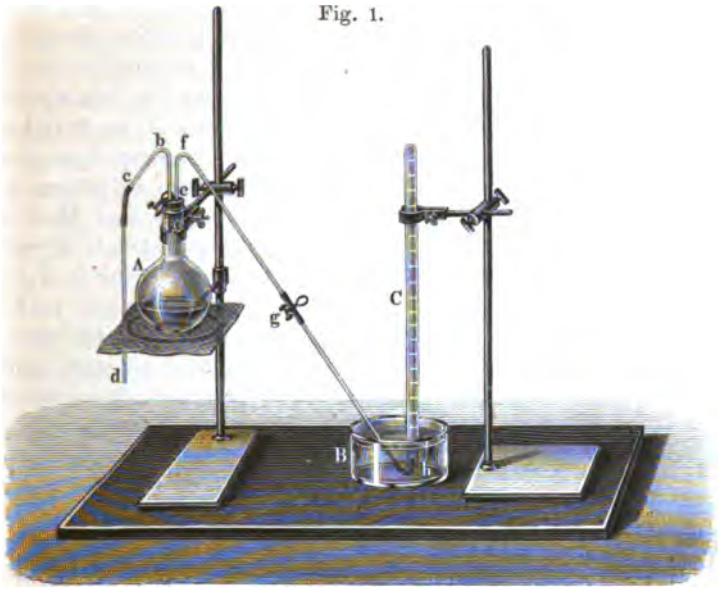
Eine andere Methode der Salpetersäurebestimmung ist zuerst von Schulze angegeben worden. Sie stützt sich auf die Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd durch Eisenchlorür in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Salzsäure: $HNO_3 + 3\,FeCl_2 + 3\,HCl = NO + 3\,FeCl_3 + 2\,H_2O$. Sie erfordert den in Fig. 1 abgebildeten Apparat. *A* ist ein Kölbchen, welches etwa 150 ccm fasst. Die Röhre *cba* ist bei *a* zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen und ragt etwa 2 cm unter dem Kautschukstopfen hervor. Die Röhre *efg* schneidet genau mit der unteren Fläche des Stopfens ab. Das untere Ende der Röhre *gh* ist mit einem Stück Kautschukschlauch überzogen. Die Wanne *B* und die in $^1/_{10}$ ccm getheilte, möglichst enge Messröhre *C* sind mit ausgekochter 10procentiger Natronlauge gefüllt.

[1]) Bei Anwesenheit von salpetriger Säure wird diese natürlich zu Salpetersäure oxydirt werden, und die Bestimmungen der Salpetersäure und der organischen Substanzen (siehe Seite 11) fallen zu hoch aus. Von der gefundenen Menge Salpetersäure werden dann für jeden Theil salpetriger Säure 1,42 Theile Salpetersäure abgezogen.

[2]) 1 ccm der erwähnten Kaliumnitratlösung und 24 ccm Wasser.

Der Versuch wird nun auf folgende Weise ausgeführt: 100 bis 300 ccm des zu untersuchenden Wassers werden in einer Schale auf etwa 50 ccm eingedampft und diese in das Kölbchen *A* gespült. Sollten sich Theil-

Fig. 1.



chen eines beim Eindampfen ausgeschiedenen Niederschlages fest an die Wandungen der Schale gesetzt haben, so begnüge man sich damit, sie mit Wasser abzuwaschen. Man kocht nun bei offenen Röhren den Inhalt des Kolbens weiter ein und bringt gegen Ende der Operation das untere Ende der Röhre *efgh* in die Natronlauge, so dass die Wasserdämpfe theilweise durch dieselbe entweichen. Nach einigen Minuten drückt man den Kautschukschlauch bei *g* mit den Fingern zusammen. Hatten die sich entwickelnden Wasserdämpfe alle Luft ausgetrieben, so dringt die Natronlauge rasch in die Röhre *hg* ein, und man fühlt einen gelinden Schlag am Finger. Man setzt in diesem Falle den Quetschhahn bei *g* an und lässt die Wasserdämpfe bei *d* entweichen. Sind nur noch etwa 10 ccm Flüssigkeit im Kolben *A* vorhanden, so entfernt man die Flamme, schliesst bei *c* mittelst des Quetschhahns und spritzt die Röhre *ac* mit Wasser ganz voll. Ein Luftbläschen, welches bei *c* leicht zurückbleibt, wird durch Drücken mit dem Finger entfernt. Jetzt setzt man die Messröhre *C* über die Oeffnung der Entwickelungsröhre *efgh*, so dass diese 2 bis 3 cm in jene hineinragt. Wenn nach einigen Minuten die Spannung der Wasserdämpfe im Kölbchen *A* so gering geworden ist, dass die Schläuche bei *c* und *g* durch den äusseren Luftdruck zusammengedrückt werden, giesst man nahezu gesättigte Eisenchlorürlösung in ein Becherglas, welches in seinem oberen Theile zwei Marken trägt, durch welche

ein Raum von 20 ccm Inhalt bezeichnet wird; ein zweites Becherglas füllt man mit concentrirter Salzsäure. Man taucht darauf die Röhre *cd* in die Eisenchlorürlösung und lässt durch Oeffnen des Quetschhahns bei *c* 15 bis 20 ccm derselben nach *A* fliessen, dann taucht man sie in die Salzsäure und lässt von derselben zwei Mal in geringer Menge nachsteigen, so dass alle Eisenchlorürlösung nach *A* übergeführt ist. Eine kleine Blase, welche man bei *b* häufig bemerkt, rührt von Chlorwasserstoffgas her; steigt der Druck im Innern des Kölbchens *A*, so verschwindet sie fast vollständig. Man erwärmt jetzt *A* mittelst einer Lampe zuerst sehr gelinde, bis sich die Schläuche bei *c* und *g* etwas aufblähen, ersetzt den Quetschhahn bei *g* durch den Druck des Fingers und lässt sobald der Druck stärker wird das entwickelte Stickoxydgas nach *C* übersteigen. Jetzt erhitzt man stärker und destillirt bis sich das Gasvolum in *C* nicht mehr vermehrt; dann nimmt man die Entwickelungsröhre aus der Natronlauge. Die Röhre *C* bringt man nun in einen grossen mit kaltem Wasser gefüllten Glascylinder und lässt sie darin vollständig untergetaucht eine halbe Stunde lang stehen. Nach dieser Zeit liest man das Gasvolum in der üblichen Weise ab, notirt die Temperatur des Wassers im Cylinder und den Barometerstand. Zur Reduction des Volums auf 0° und 760 mm Barometerstand benutzt man die Formel $V^1 = \frac{v\,(B - f)\,.\,273}{760\,.\,(273 + t)}$, in welcher V^1 das Volum bei 0° C. und 760 mm Barometerstand, V das gefundene Volum, B den beobachteten Barometerstand in Millimeter, t die Temperatur des Wassers und f die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t bezeichnet. Multiplicirt man die so gefundenen Cubikcentimeter trocknen Stickoxydgases von 0° und 760 mm Barometerstand mit 2,413, so erhält man die in dem verwendeten Wasser vorhandene Salpetersäure (N_2O_5) in Milligrammen.

Schwefelsäure. Der (qualitative) Nachweis der Schwefelsäure wird mit Baryumchlorid in saurer Lösung ausgeführt. Zur quantitativen gewichtsanalytischen Bestimmung nach bekannter Methode verwendet man 500 bis 1000 ccm des Wassers. Zur maassanalytischen Bestimmung nach Wildenstein gebraucht man eine Auflösung von Chlorbaryum, welche 12,2 g trocknes krystallisirtes Baryumchlorid ($BaCl_2$, $2H_2O$) im Liter enthält (1 ccm = 0,004 g SO_3) und eine solche von Ammonium-Kaliumchromat, welche wie folgt bereitet wird. Man löst 7,365 g Bikaliumpyrochromat in 100 ccm Wasser, fügt zu dieser Flüssigkeit so viel Ammoniak hinzu, bis die rothe Farbe in Gelb übergegangen ist und verdünnt zu einem Liter. Zur Ausführung des Versuches werden 300 bis 500 ccm Wasser in einem etwa das doppelte Volum fassenden Kolben wenigstens eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten, wobei man das verdampfte Wasser recht oft durch destillirtes Wasser annähernd ersetzt, die sogenannten Bicarbonate der Erdalkalimetalle werden hierdurch zersetzt. Nach dem Erkalten stellt man das ursprüng-

liche Volum wieder her und filtrirt durch ein trocknes Filter. 100 ccm des so vorbereiteten Wassers werden in einem Kölbchen von 150 ccm zum Sieden erhitzt und mit 10 oder mehr Cubikcentimetern der oben erwähnten Baryumchloridlösung vermischt. Den Ueberschuss der zugesetzten Baryumlösung zersetzt man mit der Ammoniumkaliumchromatlösung, von der man so viel hinzufügt, dass die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt erscheint; nach dem Erkalten füllt man das Kölbchen bis zur Marke mit destillirtem Wasser. Um zu erfahren, wie viel der Ammoniumkaliumchromatlösung zur Färbung der Flüssigkeit erforderlich gewesen ist, filtrirt man durch ein trocknes Filter und bringt 100 ccm des Filtrats in einen engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem die Flüssigkeitsmenge eine 15 bis 20 cm hohe Schicht einnimmt; in einem Cylinder von gleicher Beschaffenheit versetzt man 100 ccm Wasser mit soviel der Ammoniumkaliumchromatlösung, dass in beiden Cylindern der gleiche Farbenton hergestellt ist. Die Menge verbrauchter Chromatlösung wird mit $^3/_2$ multiplicirt und von der dem Wasser zugesetzten Menge Chromatlösung abgezogen. Die Differenz zwischen der übergebliebenen Menge Chromatlösung und den angewandten Cubikcentimetern Baryumchloridlösung mit 0,004 multiplicirt, giebt die Menge der in 100 ccm vorhanden gewesenen Schwefelsäure (SO_3) in Milligrammen an.

Ammoniak. Zur Prüfung auf Ammoniak verwendet man das Nessler'sche Reagens[1]). 100 ccm Wasser werden mit etwa 0,5 ccm Natriumhydroxydlösung und 1 ccm Binatriumcarbonatlösung versetzt. Die von einem entstandenen Niederschlage klar abgegossene Flüssigkeit wird in einem engen Cylinder von farblosem Glase mit 1 ccm der Nessler'schen Lösung vermischt. Eine gelbe gelbrothe oder rothe Färbung oder gar ein rother Niederschlag zeigt Ammoniak an. Die Menge des im Wasser vorhandenen Ammoniaks wird durch vergleichend colorimetrisches Verfahren gefunden; man arbeitet am bequemsten nach der Methode von Frankland und Armstrong, welche allerdings nur dann ausführbar ist, wenn der Ammoniakgehalt des Wassers nicht weniger als 0,00005 *g* und nicht mehr als 0,0001 g in 100 ccm beträgt. 300 ccm des zu prüfenden Wassers werden in einem engen Cylinder, der mit Glasstöpsel verschliessbar ist, mit 2 ccm Natriumhydroxydlösung und 1 ccm Binatriumcarbonatlösung versetzt. Die Flüssigkeit wird von dem entstandenen Niederschlage durch Decantiren oder Filtration getrennt. 100 ccm von ihr werden nun in einem Cylinder mit 1 ccm Nessler'scher Lösung vermischt. Sollte dadurch rothe oder dunkel rothgelbe Färbung hervor-

[1]) 50 g Kaliumjodid werden in etwa 50 ccm heissen Wassers gelöst und mit concentrirter heisser Quecksilberchloridlösung versetzt, bis der dadurch gebildete rothe Niederschlag aufhört, sich wieder zu lösen. Nach dem Filtriren vermischt man die Flüssigkeit mit einer Auflösung von 150 g Kaliumhydroxyd in 300 ccm Wasser, verdünnt zum Liter, fügt noch ein wenig (etwa 5 ccm) Quecksilberchloridlösung hinzu, lässt den Niederschlag sich absetzen und decantirt. Die Lösung muss in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

gerufen werden, so muss das präparirte Wasser so verdünnt werden, dass durch das Nessler'sche Reagens eine nur hellgelbe bis mittelgelbe Färbung entsteht. In vier Cylindern von denselben Dimensionen vermischt man nun 100 ccm reinen Wassers mit 0,2, 0,8, 1,4 und 2 ccm einer Ammoniumchloridlösung, von welcher 1 ccm 0,00005 g Ammoniak entspricht [1]), und mit 1 ccm Nessler'scher Lösung. Mit den so hergestellten verschieden stark gefärbten Flüssigkeiten wird nun die oben erwähnte Wasserprobe nach einigen Minuten verglichen, indem man die Cylinder neben einander auf eine weisse Unterlage stellt und von oben in sie hineinsieht. Hat man die richtige Menge Ammoniumchloridlösung nicht getroffen, so gelingt dieses leicht nach einigen Versuchen, da die engeren Grenzen, innerhalb welcher der Ammoniakgehalt des Wassers liegt, durch das angegebene Verfahren festgestellt sind.

Calcium- und Magnesiumsalze (Härtebestimmung). Die Beschaffenheit eines Wassers, die wir mit Härte bezeichnen, wird hervorgerufen durch den Gehalt an Salzen des Calciums und Magnesiums. Man unterscheidet zwischen Gesammthärte (Härte des ungekochten Wassers), bleibender Härte (Härte des gekochten und durch Zusatz von reinem Wasser auf das ursprüngliche Volum gebrachten Wassers) und vorübergehender Härte; die letztere ist der Unterschied zwischen den beiden erstgenannten und ist bedingt durch die als sogenannte Bicarbonate gelösten Erdalkalimetalle. Die Härte eines Wassers wird bestimmt durch die Menge Seifenlösung, welche erforderlich ist, die im Wasser gelösten Salze der Erdalkalimetalle in unlösliche fettsaure Salze überzuführen (Methode von Clark, modificirt von Faisst und Knauss).

Den Wirkungswerth der Seifenlösung hat man so gewählt, dass 45 ccm derselben eben hinreichen, um in 100 ccm einer Bariumchloridlösung, welche eine 0,0012 g Calciumoxyd äquivalente Menge Bariumchlorid enthält, bei kräftigem Durchschütteln einen dichten weissen Schaum hervorzurufen, welcher sich mindestens 5 Minuten lang hält (dann ist ein geringer Ueberschuss von Seifenlösung vorhanden). Da man in Deutschland übereingekommen ist, die in 100 g Wasser enthaltenen Milligramme Calciumoxyd als Härtegrade zu bezeichnen, so würde ein Wasser, welches für 100 ccm gerade 45 ccm der Seifenlösung gebrauchte, damit der erwähnte Schaum sich bilde, 12 Grad Härte haben. Für vorhandene Magnesiumsalze wird dabei eine äquivalente Menge Kalk in Rechnung gebracht. Es hat sich herausgestellt, dass die Härtegrade der verbrauchten Seifenlösung nicht genau proportional sind, dass also beispielsweise 22,5 ccm der Seifenlösung nicht einer Härte von 6 Graden entsprechen. Die von Faisst und Knauss entworfene Tabelle hilft diesem Uebelstande ab.

---

[1]) 3,147 g bei 100° getrocknetes Ammoniumchlorid werden zum Liter gelöst und von dieser Lösung 50 ccm zu 1 l verdünnt.

Tabelle von Faisst und Knauss, welche die den verschiedenen Härtegraden entsprechenden Mengen Seifelösung angiebt.

Verbrauchte Seifelösung.	Härtegrad.
3,4 ccm	0,5
5,4 „	1,0
7,4 „	1,5
9,4 „	2,0
Die Differenz von 1 ccm Seifelösung beträgt bis hierher	0,25 Härtegrad.
11,3 ccm	2,5
13,2 „	3,0
15,1 „	3,5
17,0 „	4,0
18,9 „	4,5
20,8 „	5,0
Die Differenz von 1 ccm Seifelösung beträgt bis hierher	0,26 Härtegrad.
22,6 ccm	5,5
24,4 „	6,0
26,2 „	6,5
28,0 „	7,0
29,8 „	7,5
31,6 „	8,0
Die Differenz von 1 ccm Seifelösung beträgt bis hierher	0,277 Härtegrad.
33,3 ccm	8,5
35,0 „	9,0
36,7 „	9,5
38,4 „	10,0
40,1 „	10,5
41,8 „	11,0
Die Differenz von 1 ccm Seifelösung beträgt bis hierher	0,294 Härtegrad.
43,4 ccm	11,5
45,0 „	12,0
Die Differenz von 1 ccm Seifelösung beträgt bis hierher	0,31 Härtegrad.

In Frankreich ist ein Härtegrad gleich einem Milligramme, in England gleich $1^3/_7$ Milligrammen Calciumcarbonat in 100 g Wasser. Die deutschen, französischen und englischen Härtegrade verhalten sich demnach zu einander wie: 0,56 : 1 : 0,70.

Zur Darstellung der Bariumchloridlösung löst man 0,523 g trocknes krystallisirtes Bariumchlorid, ($BaCl_2$, $2H_2O$), in destillirtem Wasser zu einem Liter auf. Die erforderliche Kaliumseife bereitet man aus Bleipflaster [1]). 150 Theile desselben werden auf dem Wasser-

[1]) Das Bleipflaster wird dargestellt durch längeres Kochen von 9 Thln. Olivenöl mit 5 Thln. Bleiglätte und Wasser; durch Auskneten mit Wasser wird es vom Glycerin befreit.

bade erweicht und mit 40 Thln. reinen Kaliumcarbonats zu einer gleichförmigen Masse verrieben, dieselbe wird mit starkem Alkohol ausgezogen, die Lösung filtrirt und von dem Filtrate der Alkohol abdestillirt. Von der zurückbleibenden auf dem Wasserbade getrockneten Seife bereitet man sich nun die titrirte Seifenlösung wie folgt: 20 Theile derselben löst man in 1000 Theilen verdünntem Weingeist von 56° Tr. = 0,9213 specif. Gewicht. Darauf bringt man 100 ccm der oben erwähnten Bariumchloridlösung in einen Stöpselcylinder von 200 ccm Inhalt, mit einer Marke bei 100 ccm und lässt nun von der alkoholischen Seifenlösung so lange aus einer Bürette hinzufliessen, bis nach kräftigem Durchschütteln der charakteristische Schaum entstanden ist. Man wird hierzu weniger als 45 ccm verbrauchen und muss daher die Seifenlösung mit Weingeist von 56° Tr. so verdünnen, dass 45 ccm eben hinreichen, um in 100 ccm der Baryumchloridlösung den beschriebenen Schaum hervorzurufen.

Bestimmung der Gesammthärte. 20 ccm des zu untersuchenden Wassers werden in einem Proberöhrchen mit etwa 6 ccm der Seifenlösung versetzt und durchgeschüttet. Beobachtet man hierbei ein Opalisiren, eine Trübung, einen Niederschlag oder eine schaumige Haut (von Magnesiumsalzen herrührend) auf der Oberfläche der Flüssigkeit, so verwendet man zum eigentlichen Versuch entweder 100 ccm des nicht verdünnten Wassers oder Gemische von 50, 20 oder 10 ccm des zu untersuchenden Wassers mit 50, 80 oder 90 ccm destillirtem Wasser. Der Versuch wird in dem oben erwähnten Stöpselcylinder ausgeführt; anfangs lässt man die Seifenlösung in grösseren Partien, zuletzt tropfenweise zufliessen; nach jedesmaligem Zusatz schüttelt man kräftig durch, am besten von oben nach unten, und beobachtet, ob sich der Schaum 5 Minuten lang auf der Oberfläche der Flüssigkeit hält; über 45 ccm der Seifenlösung dürfen nicht verbraucht werden.

Beispiel. Angenommen, man habe 23,5 ccm Seifenlösung verbraucht, so beträgt die Gesammthärte des Wassers 5,7493, denn 22,6 ccm sind = 5,5 Härtegraden; 23,5 minus 22,6 = 0,9. Dies multiplicirt mit 0,277 giebt 0,2493°, also 5,7493.

Bestimmung der bleibenden Härte. Behufs Abscheidung der als Bicarbonate gelösten Erdalkalimetalle verfährt man nach S. 6. Man verwendet 300 bis 500 ccm Wasser. Von dem gekochten und auf das ursprüngliche Volum gebrachten Wasser misst man 100, 50 oder 20 ccm ab, um darin die Härte wie oben zu bestimmen.

Eisen, Calcium und Magnesium. Der Nachweis dieser Substanzen wird in bekannter Weise mit Ferrocyankalium, Ammoniumoxalat und Binatriumphosphat ausgeführt. Zur quantitativen Bestimmung derselben scheidet man zunächst die Kieselsäure ab. Man übergiesst den nach S. 2 bestimmten festen Rückstand des Wassers vorsichtig mit

verdünnter Salzsäure, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt auf 105°, fügt Wasser und etwas Salzsäure hinzu und filtrirt von der abgeschiedenen Kieselsäure ab. Das Filtrat wird mit Ammoniak übersättigt und gekocht, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist. Der entstandene Niederschlag enthält Eisen- und Aluminiumtrihydroxyd. Um in demselben das Eisen zu bestimmen, löst man ihn in mässig concentrirter Schwefelsäure, verdünnt die Lösung mit Wasser, stellt ein Stückchen reines Zink hinein, um Eisenoxyd zu Eisenoxydul zu reduciren und bestimmt dieses mittelst $^1/_{100}$-Normal-Chamäleonlösung. Aus der von Eisen und Aluminium befreiten Flüssigkeit scheidet man das Calcium mittelst Ammoniumoxalat ab. Aus dem Filtrate von Calciumoxalat fällt man das Magnesium als Ammonium-Magnesiumphosphat.

Bestimmung der organischen Substanzen. Nach der Methode von Kubel oxydirt man die organischen Substanzen mittelst Kaliumpermanganat in saurer Lösung. Man verfährt wie folgt. 100 ccm des zu untersuchenden Wassers werden in einem etwa 300 ccm fassenden Kolben mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und mit $^1/_{100}$-Normal-Chamäleonlösung in solcher Menge versetzt, dass die Flüssigkeit auch bei dem nun folgenden Kochen roth gefärbt erscheint. Man lässt etwa 5 Minuten lang sieden, setzt 10 ccm $^1/_{100}$-Normal-Oxalsäurelösung hinzu und zerstört die überschüssige Oxalsäure mit Chamäleonlösung. Von der Gesammtmenge der verbrauchten Chamäleonlösung zieht man die zur Oxydation der 10 ccm Oxalsäurelösung erforderlichen Cubikcentimeter Chamäleonlösung ab [1]), und berechnet nun die Menge Sauerstoff, welche zur Oxydation der organischen Substanzen erforderlich gewesen ist. (1 ccm $KMnO_4$-Lösung = 0,00008 g Sauerstoff.) Die $^1/_{100}$-Normal-Oxalsäurelösung erhält man durch Auflösen von 0,63 g reinster Säure zu einem Liter. Die mit dieser Oxalsäurelösung gleichwerthige Chamäleonlösung wird dargestellt durch Auflösen von 0,32 g krystallisirtem Kaliumpermanganat in 1 l Wasser und Verdünnen dieser Lösung in der Weise, dass 20 ccm gerade hinreichen, um in 20 ccm der Oxalsäurelösung eine schwach röthliche Färbung hervorzurufen.

Mikroskopische Prüfung. Zur mikroskopischen Untersuchung eines Wassers (welche z. B. bei der Bierbrauerei von grossem Werthe ist) bedient man sich kleiner wasserdichter Glaszellen, die aus einem Objectglase (als Boden) und aus einem 10 bis 12 mm langen Stücke einer etwa 16 mm weiten Glasröhre (als Wandung) hergestellt werden. In eine solche, sorgfältig gereinigte Zelle bringt man 1 ccm des zu prüfenden Wassers und lässt dasselbe unter dem Recipienten einer Luftpumpe über concentrirter Schwefelsäure bis fast zur Trockne verdunsten. Nach Entfernung des Glasringes untersucht man den Rückstand unter dem Mikroskope bei steigender Vergrösserung (100- bis 800-fach).

[1]) Für je 0,19 mg N_2O_3 ist 1 ccm Chamäleonlösung abzuziehen.

Ausser den Krystallen der im Wasser gelöst gewesenen Salze wird man niedrige Organismen, nicht selten noch mit deutlicher Bewegung, Pilzfäden und oft lebhaft roth und blau gefärbte organische Substanzen beobachten.

Trübes Wasser lässt man einige Zeit stehen und untersucht den Absatz direct.

Will man in Erfahrung bringen, ob sich in einem Wasser mit der Zeit Organismen entwickeln, so setzt man dasselbe in wohlverschlossenen Gläsern von etwa 400 ccm Inhalt dem vollen Tageslichte (nicht dem Sonnenlichte) aus und nimmt dann die Prüfung vor.

II.

Untersuchung der Brennstoffe auf ihre Bestandtheile.

Uebersicht. Von den festen Brennmaterialien ist Steinkohle dasjenige, welches seiner, aus den äusseren Merkmalen nicht genügend genau erkennbaren, Beschaffenheit halber, ferner wegen der am meisten wechselnden Zusammensetzung und Verunreinigungen, welche die Verwendbarkeit zu diesem oder jenem Zweck bedingen, am häufigsten untersucht wird und untersucht werden muss. Demgemäss sind die nachstehend besprochenen Untersuchungsmethoden zunächst speciell auf Steinkohle bezogen, und hinterher jedes Mal diejenigen Modificationen angegeben, welche die betreffenden Methoden bei etwaiger Anwendung auf andere Brennmaterialien zu erleiden haben.

Eine chemische Untersuchung von Holz möchte kaum jemals in der Technik vorkommen, es sei denn, es handele sich um Ermittelung der Ausbeute an Destillationsproducten, also eigentlich um Fabrikationsversuche im Kleinen, welche in diesem Abschnitte nicht zu besprechen sind. Von praktischem Interesse könnte allenfalls die Kenntniss des den Heizwerth bedeutend beeinflussenden Feuchtigkeitsgehaltes sein, welcher bei rechtzeitig gefälltem Holz 20 bis 25 Proc. zu betragen pflegt. Durch künstliches Trocknen lässt sich der Wassergehalt bis auf 10 Proc. herabdrücken, doch vermindert sich der Heizwerth durch Trocknen bis zur beginnenden Bräunung des Holzes. — Der Heizwerth des Holzes ist bekanntlich sehr abhängig von der Dichte. Tannenholz enthält etwa $^1/_4$ weniger Holzsubstanz, wie ein gleiches Volumen Nussbaumholz. Leichte Hölzer geben kurz andauernde Hitze und lange Flamme, und sind daher für keramische Industrien gut verwendbar, schwerere Hölzer geben intensivere Hitze, kurze Flamme, mehr Glühfeuer.

Die Qualität von Holzkohlen lässt sich im Wesentlichen nach der äusseren Beschaffenheit beurtheilen. Gute Holzkohlen müssen, auf harte Unterlage fallen gelassen, klingen und dürfen nicht stark abfärben. Sie

müssen ohne Rauch und in kleinen Stücken ohne Flamme verbrennen. Der Aschengehalt beträgt etwa 2 bis 3 Proc. Auch in gut ausgebrannten Holzkohlen sind noch 1 bis 2 Proc. Wasserstoff und Sauerstoff enthalten; in längere Zeit aufbewahrten etwa 12 Proc. hygroskopisches Wasser.

Eine chemische Untersuchung von Briquettes mit Theerpech (bray) als Bindemittel dürfte sich höchstens auf quantitative Bestimmung des letzteren (Ausziehen desselben durch Aether, Schwefelkohlenstoff etc. und Wägung des nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbleibenden Rückstandes) erstrecken.

Bezüglich der Untersuchung gasförmiger Brennstoffe — Generatorgase — sei auf das Capitel „Eisen" dieses Werkes verwiesen. Die dort bei Analyse der Hochofengase beschriebenen Methoden sind von allgemeiner Anwendbarkeit.

Die Untersuchung selbst. Vorbereitende Handhabungen. *Probenahme.* Die Erzielung einer möglichst richtigen Durchschnittsprobe ist eine Sache von grösster Bedeutung. Die genauesten Bestimmungen sind für die Praxis von illusorischem Werth, wenn bei der Probenahme der Ungleichartigkeit des Materials nicht genügend Rechnung getragen worden ist. Ungleichartig aber sind Stein- und Braunkohle (von Torf nicht zu reden), ja selbst Koks oft in viel höherem Grade, als man bei oberflächlicher Betrachtung wohl anzunehmen geneigt sein möchte. Nicht allein die oft äusserst ungleichmässige Vertheilung der mineralischen Verunreinigungen (bei Steinkohlen als Brandschiefer, Schwefelkies u. s. w. mit blossem Auge erkennbar) kommt hierbei in Betracht, sondern auch die Ungleichartigkeit (die „Differenzirung") der Steinkohlensubstanz selbst, welche bei Kohlen gewisser Flötzparthien (namentlich den Gaskohlen) höchst auffällig zu Tage tritt. Die Kohlen der genannten Gattung bestehen häufig aus zwei parallel gelagerten verschiedenen Kohlenarten, welche der Kohle im Ganzen ein — von der allgemeinen Schieferstructur abgesehen — gestreiftes Ansehen geben.

Die eine der beiden Kohlenarten, die „Glanzkohle", besitzt Glasglanz und grosse Spaltbarkeit, die andere dagegen, die „Mattkohle", ist höchstens schwach fettglänzend und besitzt keine Spaltbarkeit. Meist ist sie von feinen Glanzkohlenschnüren durchzogen, und geht, wo diese mehr und mehr zurücktreten, in die typische Cannelkohle über. Die Mattkohle ist öfter aschenhaltiger wie die Glanzkohle (während das Umgekehrte weit seltener der Fall ist) und wird daher wegen der äusseren Aehnlichkeit mit Brandschiefer nicht selten mit diesem verwechselt. Die Mattkohle ist aber fast ausnahmslos reicher an flüchtigen Bestandtheilen (reicher an sogenanntem disponiblen Wasserstoff) wie die Glanzkohle, und daher die für die Gaserzeugung werthvollere. Zu diesen beiden Hauptkohlenarten gesellt sich noch eine dritte: die leicht zerreibliche, abfärbende „Faserkohle", welche, ihrem äusseren Ansehen entsprechend, auch den Namen „mineralische Holzkohle" führt. Auf diese ist, obwohl

sie nur einen geringen Bruchtheil der ganzen Kohlenmasse ausmacht, bei der Probenahme doch insofern Rücksicht zu nehmen, als sie sich wegen ihrer Weichheit in der Feinkohle in grösster Menge vorfinden wird. Die „Faserkohle" wird, weil selbst nicht backend oder sinternd, als unliebsame Begleiterin der Backkohle angesehen, da sie die Erzeugung grösserer Koksstücke erschwert. In den älteren (mageren) Flötzen tritt sie bis zum völligen Verschwinden zurück.

Eine allgemein gültige Norm für die Probenahme lässt sich begreiflicherweise nicht aufstellen. An der Gewinnungsstelle lässt sich leicht eine gute Durchschnittsprobe erhalten, nämlich durch Heraushauen eines Schlitzes quer durch die Mächtigkeit eines Flötzes. Der Probenahme von Halden oder Waggons stehen erheblichere Schwierigkeiten entgegen, zumal wenn das Fördergut sehr stückreich, oder gar ein ungleichmässiges Gemenge von Kohlen verschiedener Flötze ist. Je genauer die Probenahme erfolgen soll, desto grössere Mengen müssen im Allgemeinen in Arbeit genommen werden, jedenfalls aber ist der Ungleichartigkeit des Materiales gebührend Rechnung zu tragen.

Bei Probeziehen von Koks ist die sehr ungleiche Dichtigkeit von Mittel-, Fuss- und Kopfschicht zu berücksichtigen, ferner auch der Umstand, dass die äusseren Theile in Folge von Abbrand nicht unerheblich aschenreicher sein können, wie die inneren. Man wird daher von den säulenförmigen Stücken, in welche die Koks in der Regel spalten, die Probe möglichst durch Längstheilung gewinnen.

Zerkleinerung. Wenn nicht grössere Zerkleinerungsvorrichtungen zu Gebote stehen, durch welche die ganze, zuerst erhaltene grosse Probe auf einen ziemlichen Feinheitsgrad gebracht und gemischt werden kann, so breitet man dieselbe nach vorläufiger Zerkleinerung und gehörigem Durchschaufeln flach aus, bringt sie durch systematisch fortgesetzte Theilung auf ein immer kleineres Quantum, welches schliesslich auf den für die Untersuchung erforderlichen Feinheitsgrad gebracht wird. Bei Torf und Braunkohlen (lignitischen wenigstens) wird dies oft nur durch Schneiden oder Raspeln gelingen, während man bei spröden Materialien (Steinkohle, dichter Braunkohle, Koks) am Ende mit jeder Stossvorrichtung oder Mühle, mit oder ohne Zuhülfenahme von Sieben, den gewünschten Zweck erreicht. In jedem Falle aber ist sorgfältig darauf zu achten, dass (von dem mit der Zerkleinerung beauftragten Arbeiter) auch die ganze Probe in Pulver verwandelt und nicht etwa der Zerkleinerung mehr widerstehende Antheile des Probegutes beseitigt werden. Ebenso ist eine Verstäubung thunlichst zu vermeiden, da auch hierdurch eine theilweise Separation verschieden zusammengesetzter Bestandtheile (s. oben Faserkohle) bewirkt werden kann [1]).

[1]) Für spröde Materialien sehr empfehlenswerthe, leicht zu handhabende, reinlich und geräuschlos arbeitende Mühlen werden von Peugeot frères in Valentigney verfertigt.

Bestimmung des specifischen Gewichtes. Dieselbe geschieht besser unter Anwendung von Alkohol als von Wasser, da jener besser benetzt und hierdurch die Entfernung eingeschlossener Luft keine Schwierigkeiten bietet, und das störende Obenaufschwimmen von Substanz vermieden ist.

Ein sehr empfehlenwerther Apparat ist der von Dr. Geissler (Bonn) construirte und von demselben zu beziehende Pyknometer. Der Stöpsel der mittleren weithalsigen Oeffnung trägt einen Thermometer. Der zweite engere, ebenfalls durch eingeschliffenen Stopfen verschliessbare Hals ist mit einer Marke versehen, welche den jedesmaligen Stand der zum Versuch dienenden Flüssigkeit bezeichnet. Die zur Bestimmung erforderlichen Daten sind: 1) das Gewicht des mit Alkohol gefüllten Instrumentes $= p$, 2) das Gewicht des Alkohol und Substanz enthaltenden, Instrumentes $= P$, 3) das Gewicht der Substanz $= S$, 4) das specifische Gewicht des zum Versuch dienenden Alkohols $= A$.

Das gesuchte specifische Gewicht ist mithin:

$$G = \frac{S}{(p + S) - P} \cdot A.$$

(Man bestimmt das Gewicht p durch Wägen der die Substanz enthaltenden Röhre vor und nach dem Einfüllen in den Pyknometer.)

Bestimmung der Feuchtigkeit, der Hygroskopicität und des Imbibitionsvermögens. Da aus den rohen Brennstoffen, namentlich Stein- und Braunkohlen, schon bei niedrigen Wärmegraden Kohlenwasserstoffe entbunden werden, so darf die Trocknung der (feingepulverten) Substanz jedenfalls nicht bei höherer Temperatur als bei 100° geschehen und auch dann nicht allzulange fortgesetzt werden. Bei lange fortgesetztem und stärkerem Erhitzen kann von einem gewissen Zeitpunkt an eine durch Sauerstoffaufnahme bedingte Gewichtszunahme eintreten. (Von der dadurch herbeigeführten Veränderung der Steinkohlen hinsichtlich ihres Verhaltens beim Erhitzen wird weiter unten die Rede sein.)

Gepulverte Steinkohlen enthalten in lufttrockenem Zustande selten mehr als 2, höchstens 3 Proc. Feuchtigkeit, zu deren Austreibung 3- bis 4stündiges Erhitzen (auf 100°) immer ausreichend ist.

Bei Braunkohlen und Torf, welche in staubtrockenem Zustande bis 20 Proc. Feuchtigkeit enthalten können, ist das Trocknen länger fortzusetzen, und nach 5 bis 6 Stunden wiederholtes Wägen räthlich. Bei genauen Feuchtigkeitsbestimmungen, wie sie neben der Elementaranalyse auszuführen sind, ist die Wägung von 1 bis 2 g zwischen zwei gut schliessenden Uhrgläsern vorzunehmen, da Kohle und Torf in getrocknetem Zustande mehr oder weniger hygroskopisch sind.

Trockner Koks ist sehr wenig hygroskopisch, und nimmt aus mit Feuchtigkeit gesättigter Luft nicht mehr als etwa 2 Proc. davon auf; ganz nass sich anfühlende Koks verlieren, in nur grobes Pulver ver-

wandelt, beim blossen Liegen an der Luft innerhalb 12 bis 24 Stunden ihre Feuchtigkeit bis auf 1 Proc. und weniger. Hierauf ist bei der in der Praxis (bei Verladung und Abnahme) häufig vorkommenden Bestimmung des (nicht hygroskopischen) beim Ablöschen aufgesaugt gebliebenen Wassers (Imbibitionswassers) dringend Rücksicht zu nehmen. Die Koksproben, in welchen Wasserbestimmungen vorgenommen werden sollen, dürfen weder lange aufbewahrt, noch weiter als bis auf etwa haselnussgrosse Stücke zerkleinert werden. Die Nässprobe wird am besten mit einer grösseren Quantität ausgeführt. Man wägt auf einer 1 Centigramm noch angebenden Wage 100 bis 200 g Koks in einer tarirten Porcellanschale ab und erhitzt längere Zeit auf einem Luft- oder Sandbad, dessen Temperatur auf etwa 200° steigen darf, da ausser Wasser nichts ausgetrieben wird, und bestimmt die Gewichtsabnahme nach dem Erkalten. Auf die Ungleichartigkeit der Koks wurde bereits im vorigen Abschnitte aufmerksam gemacht. Der verschiedenen Dichtigkeit der einzelnen Parthien entspricht sehr verschiedene Wasseraufnahmefähigkeit, wie folgender Versuch zeigt:

Annähernd gleich grosse (faustgrosse) gewogene Stücke wurden $^1/_2$ Stunde lang in heissem Wasser untergetaucht, sodann auf Trichtern abtropfen gelassen und nach verschiedenen Zeiträumen der Wassergehalt — also das jedesmalige Mehrgewicht gegen die trocknen Koks — bestimmt. Das Ergebniss war folgendes:

	Dichte Koks	Schaumkoks (Kopfstück)
	enthielten nach:	
1 Stunde	= 13,10 Proc. Wasser	31,96 Proc. Wasser
12 Stunden	= 9,53 „ „	26,23 „ „
36 „	= 7,64 „ „	17,22 „ „

Es kann unter Umständen von Interesse sein, bei Kohle und Torf die Aufnahmefähigkeit für wirklich hygroskopisches Wasser zu kennen. Man ermittelt dieselbe in der Weise [1]), dass man entweder die bei 100° getrocknete Substanz in eine, theilweise mit angefeuchtetem Papier gefüllte, Glocke bringt und darin bei 15° C. verweilen lässt, bis keine Gewichtszunahme mehr erfolgt, oder die Gewichtsabnahme der mit Feuchtigkeit gesättigten Substanz durch Trocknen bei 100° bestimmt. Die Temperatur des Raumes, in welchem die Versuche ausgeführt werden, muss stets nahezu die gleiche bleiben, da sich anderenfalls Wasser auf die Substanz niederschlägt, so dass dieselbe feucht erscheint.

Es ist zu berücksichtigen, dass unreine, d. h. an thonigen Aschenbestandtheilen reiche Kohlen, beträchtlich mehr Wasser aufnehmen als reine Kohle.

---

[1]) Richter's Preuss. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen, Bd. 19, S. 87.

Bestimmung der Asche [1]). Unter „Asche“ ist hier nicht der beim Verheizen verbleibende, noch unverbrannte Kohlensubstanz enthaltende (wenn geschmolzen, auch wohl Schlacke genannte) Rückstand — also nicht die „praktische Asche“ — verstanden, sondern die Summe der bei vollständiger Verbrennung verbleibenden Mineralsubstanzen. In kohlenfreier Asche sind folgende mineralische Verbindungen enthalten, oder können wenigstens darin enthalten sein: 1. Freie (in Alkalicarbonaten und -Hydroxyden theilweise lösliche) Kieselsäure, 2. Eisenoxyd, 3. [Manganoxyde] (in Steinkohlenaschen selten), 4. [Baryum], als Sulfat bis jetzt wohl nur in schlesischen Kohlenaschen nachgewiesen, 5. Aluminium, als Silicat, 6. Eisenoxyd, als Silicate, 7. Calcium, als Silicat, 8. Magnesium, als Silicat, 9. Alkalien, als Silicate, 10. Eisenoxydsulfat, 11. Calciumsulfat, 12. [Baryumsulfat] (s. 4), 13. [Calciumcarbonat], 14. [Magnesiumcarbonat], 15. [Eisenoxydphosphat], 16. Calciumphosphat, 17. Calciumsulfid, 18. Eisensulfid.

Je nach Dauer und Grad der Erhitzung und Luftzuführung können mehrere, auch mit dem gleichartigsten Material vorgenommene Aschenbestimmungen Abweichungen zeigen, welche sich daraus erklären, dass 1. Calciumcarbonat mehr oder weniger in Oxyd oder in Sulfat oder Silicat verwandelt wird, 2. Sulfate in wechselnder Menge zu Sulfiden reducirt werden, 3. Sulfide Schwefel verlieren oder in Sulfate übergehen, und diese wiederum Schwefeltrioxyd verlieren und Oxyde zurücklassen. — Differenzen von mehr als 0,2 Proc. sind bei gleichartigen Proben nur bei aussergewöhnlich schwefelreichen (6 Proc.) Kohlen zu erwarten. Sonst schwanken die Aschenresultate, wenn nur die Einäscherung unter Vermeidung jeglicher Verluste geschieht und eine vollständige ist, innerhalb engerer Grenzen. Diesen beiden Bedingungen ist sehr leicht zu genügen bei Torf und Braunkohlen, welche, leicht entzündlich und wenig oder nicht backend sind, bei gelindem Erhitzen ins Brennen gerathen und oft zunderartig verglimmen. Ganz anders verhalten sich fast alle Steinkohlen, welchen, selbst in feiner Pulverform angewandt, beim Beginn des Erhitzens ein lebhaft an Decrepitation erinnerndes „Spritzen“ eigen ist. Es ist dies eine Verlustquelle, welche man entweder durch Vornahme der Einäscherung (von 1 bis 3 g) im bedeckten Tiegel oder, bei Anwendung von flachen Platinschalen, durch sehr vorsichtiges langsames Anwärmen der aufs Feinste gepulverten Probe über sehr kleiner Flamme (Bunsen'schen Flammenverbreiter) oder auf einem langsam zum Glühen erhitzten Eisenblech vermeidet. Durch diese anfänglich nur schwache Erhitzung wird aber nicht nur dem Verluste durch Spritzen vorgebeugt, sondern bei backenden Kohlen auch der Entstehung von Koks. Ist die Koksbildung einmal eingetreten, so gelingt das völlige Einäschern über der Glühlampe nur sehr schwer. Jede (noch so stark backende) Kohle büsst durch die bei längerer schwacher Erhitzung erfolgende Entgasung

[1]) Vergl. Dr. F. Muck: Ueber Steinkohlenasche. Ad. Stumpf, Bochum 1878.

(und Sauerstoffaufnahme) die Fähigkeit zu backen gänzlich ein, und lässt sich dann bei meist nur schwacher Glühhitze verhältnissmässig rasch einäschern. — Bei Anwendung von Muffelöfen ist es aus vorhin erwähnten Gründen räthlich, die Kohlenproben in die kalte Muffel einzusetzen und dann langsam anzuwärmen. Nicht jede Asche kann ohne Weiteres als gänzlich kohlenfrei angesprochen werden und lassen sich etwa unverbrannt gebliebene, von Asche eingehüllte Antheile nicht so leicht — etwa durch Rühren mit einer Nadel — auffinden. Sehr leicht aber gelingt dies nach dem Befeuchten, was besser mit Alkohol als mit Wasser geschieht, weil jener die Asche nicht nur besser benetzt, sondern auch durch Abbrennen sich sehr bequem wieder entfernen lässt. In dem befeuchteten Rückstande lässt sich das Vorhandensein etwa vorhandener kohliger Partikel sowohl durch deren Farbe, wie durch ihr Obenaufschwimmen sehr bestimmt erkennen. Das Befeuchten mit Alkohol bietet auch noch den weiteren nicht zu unterschätzenden Vortheil, dass die vorher oft sehr locker liegende Asche sich nach dem Befeuchten an die Wandungen des Glühgefässes fester anlegt, wodurch die völlige Veraschung erheblich beschleunigt wird. Ohne Beachtung vorstehender Vorsichtsmaassregeln erhält man leicht viel zu hohe Resultate [1]). Im Muffelofen sind Porcellangefässe anwendbar. Man vermeide beim Arbeiten mit Gaslampen ein Berussen der Platingefässe, und wenn eine Berussung eingetreten ist, das Abreiben der berusst gewesenen Stellen, ohne das Gewicht des Gefässes (nach Wägung mit der Asche) genau zu controliren. An den Stellen nämlich, wo sich durch Dissociation von Kohlenwasserstoffen Kohlenstoff (Russ) abgeschieden hat, tritt eine Disgregation des Platins ein, was sich durch Bildung eines schwarzgrauen, aus äusserst feinpulverigem Platin bestehenden Beschlages zu erkennen giebt, welcher sich leicht abreibt. Die durch Abreiben veranlasste Gewichtsabnahme kann sehr erheblich sein. Es versteht sich von selbst, dass man bei zweifelhaftem Aussehen von Aschen sich durch wiederholte Wägungen der Gewichtsconstanz versichert. Manche Brandschieferpartikelchen behalten hartnäckig eine dunkle Farbe und verlieren nach heftigem und anhaltendem Glühen nicht merklich an Gewicht.

Die genaue Kenntniss der Zusammensetzung von Kohlenaschen kann zuweilen, z. B. hinsichtlich ihres Verhaltens zu feuerfestem Material, von Wichtigkeit sein. Die Analyse geschieht nach den für Silicate gebräuchlichen Methoden. Viele Aschen sind schwer aufschliessbar und daher in sehr fein geriebenem Zustande anzuwenden.

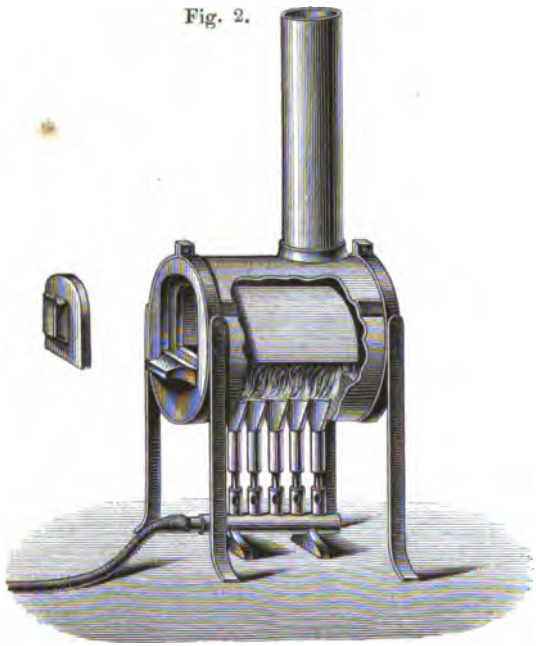
Bei Aschenbestimmung in Koks hat man keinerlei Verluste vorgedachter Art zu befürchten. Die Veraschung erfordert jedoch eine viel bedeutendere Hitze wie bei Kohlen, und ist deshalb Einäscherung in der Muffel [2]) vorzuziehen. In Ermangelung eines Muffeloffens führt man das

[1]) Belege dafür vergl. Muck, Ueber Steinkohlenasche etc. S. 10.

[2]) Sehr zweckmässige, durch Gas heizbare Muffelöfen werden in Frankreich verfertigt und seit einigen Jahren auch in Deutschland (Marquart's Lager

in einem Schiffchen befindliche Kokspulver in ein Verbrennungsrohr ein und verbrennt im Sauerstoffstrom.

Fig. 2.



Bestimmung des Schwefels. Dieselbe geschah bis in die neueste Zeit fast ausschliesslich durch Verpuffen der Substanz mit einem Gemenge von Salpeter und Soda im Platintiegel, Auslaugen der Schmelze u. s. w. Diese Methode ist umständlich, zeitraubend und mit kaum zu vermeidenden Verlusten bei dem portionsweisen Eintragen in den glühenden Tiegel verknüpft. Die sehr sinnreiche Methode von A. Sauer[1]) (Verbrennen im Sauerstoffstrome und Auffangen der SO_2 in Bromsalzsäure) liefert bei richtiger Ausführung sehr gute Resultate, ist aber complicirt. Allen Anforderungen in Bezug auf Genauigkeit der Resultate und Bequemlichkeit der Ausführung entspricht die nachstehend beschriebene Methode von Eschka[2]). 0,5 bis 1 *g* der feingepulverten Substanz werden mit der $1^1/_2$fachen Menge eines innigen Gemisches von 2 Thln. gebrannter Magnesia und 1 Thl. wasserfreier Soda im Platintiegel mittelst eines Glasstabes gemengt und der unbedeckte Tiegel in schiefer Lage so erhitzt, dass nur die untere Hälfte ins Glühen kommt. Die durch öfteres Umrühren mit einem Platindraht zu unterstützende Verbrennung wird kaum länger als eine Stunde dauern. Die Beendigung der Verbrennung giebt sich durch den Uebergang der grauen Farbe des Gemenges in Gelblich, Röthlich oder Bräunlich zu erkennen. Eschka empfiehlt, das erkaltete Gemenge noch mit 0,5 bis 1 *g* Ammonnitrat 5 bis 10 Minuten bei aufgelegtem Deckel zu erhitzen. Letztere Operation hat zum Zweck, etwa vorhandenes Sulfid oder Sulfit in Sulfat überzuführen. Das erkaltete Gemenge wird mit kochendem Wasser erschöpfend

---

chemischer Utensilien — C. Gerhardt — in Bonn) zum Preise von 50 Mark verkauft. Fig. 2.

[1]) Vergl. Zeitschr. für. anal. Chem. Bd. 12, S. 32 u. 178, und Bd. 14, S. 16.

[2]) Oesterr. Zeitschr. 22, 11. Chem. Centralbl. [3. Folge] 5, 301. Zeitschr. f. anal. Chem. 13, 344.

ausgezogen und die filtrirte Lösung nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure kochend mit Baryumchlorid gefällt u. s. w. — Der Behandlung mit Ammonnitrat ist (nach Fresenius) Auflösen des Tiegelinhaltes in Bromsalzsäure und Fällen der so erhaltenen filtrirten Lösung vorzuziehen. Noch zweckmässiger verfährt man folgendermaassen. Die nur mit Magnesia und Soda geglühte Masse übergiesst man mit heissem Wasser und setzt so lange Bromwasser zu, bis die Flüssigkeit schwach gelblich erscheint, kocht, decantirt durch ein Filter und wäscht mit heissem Wasser aus. Der wässerige Auszug wird mit Salzsäure angesäuert, bis zur Entfärbung (Verjagung alles Broms) gekocht, und hierauf mit Baryumchlorid gefällt. Um Verstäubung (durch Kohlendioxydentwickelung) beim Glühen zu vermeiden, wende man gutgebrannte Magnesia an. Diese sowohl wie die Soda dürfen nur Spuren Schwefelsäure enthalten. Wenn beides nicht genügend schwefelsäurefrei zu beschaffen, ist der Schwefelsäuregehalt der Mischung zu bestimmen und bei der Anwendung die nöthige Correction anzubringen. — Die Anwendung einer Weingeistlampe ist räthlich, wenn das zu Gebote stehende Leuchtgas stark schwefelhaltig ist. — Wenn beim Befeuchten des geglühten Gemenges schwarze Partikel sichtbar werden (was jedoch nur bei nicht genügend fein gepulvertem Koks vorkommen möchte), so muss der ausgewaschene Rückstand nochmals wie anfänglich behandelt werden.

Bestimmung des Phosphors. Die Bestimmung des Phosphors wird seit der in neuerer Zeit ungeheuer gesteigerten Stahlproduction, welche den möglichsten Ausschluss alles phosphorhaltigen Materiales bei Erzeugung des erforderlichen Eisens erheischt, in Steinkohlen und Koks häufig ausgeführt. Aus Steinkohlen lässt sich der gesammte Phosphorsäuregehalt allerdings direct mit Salz- oder Salpetersäure vollständig ausziehen, doch wird man, besonders bei aschenarmen Kohlen, vorziehen, die Phosphorsäure in der Asche zu bestimmen, da das Ausziehen von 50 bis 100 g Kohle doch eine leidlich unbequeme Arbeit ist. Um den Phosphorgehalt von Kohle oder Koks aus dem der Asche berechnen zu können, ermittelt man nebenher den Aschengehalt und äschert dann so viel Kohle oder Koks ein, dass man 1 bis 2 g Asche erhält. Die Einäscherung geschieht am besten in der Muffel, in welche man die zu veraschende Substanz zweckmässig auf einem Stück Platinblech mit aufgebogenen Rändern einführt. Nachdem man sich von der vollständigen Veraschung überzeugt, füllt man die Asche noch warm in ein verschliessbares Röhrchen, wägt dasselbe nach dem Erkalten, schüttet die passende Menge heraus und erfährt durch Wiederwägen die angewandte Menge. Die in einer Porcellanschale befindliche Asche (1 bis 2 g) digerirt man längere Zeit mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade und verdampft schliesslich zur Trockne. Den erhaltenen Rückstand befeuchtet man mit Salzsäure, giebt nach einigem Stehen kaltes Wasser (100 bis 150 ccm) zu, erwärmt auf dem Wasserbade, lässt abhitzen und filtrirt in

eine zweite Schale. Die salzsaure Lösung verdampft man unter mehrmaligem Zusatz von überschüssiger Salpetersäure bis nahe zur Trockne, nimmt mit salpetersäurehaltigem Wasser auf und spült in ein Becherglas. Die nur wenig Clorid mehr enthaltende Lösung versetzt man mit einem grossen Ueberschuss einer salpetersauren Ammoniummolybdatlösung, erhitzt einige Stunden auf 50 bis 60°, bringt den gelben Niederschlag auf ein kleines Filter und wäscht darauf mit einer Lösung von 2 Thln. Ammoniumnitrat in 20 Thln. Wasser und 1 Thl. Salpetersäure so lange aus, bis das Waschwasser durch Ferrocyankalium kaum mehr gefärbt wird. Den Trichter setzt man auf ein kleines Becherglas und löst den gelben Niederschlag auf dem Filter unter Zuhülfenahme eines kleinen Federfähnchens mittelst Ammoniak. (Letzteres giebt man zuvor in das Gefäss, worin die Fällung vorgenommen wurde, um darin verbliebene Reste des gelben Niederschlages zu lösen.) Die ammoniakalische Lösung versetzt man tropfenweise mit Salzsäure, bis der dadurch wieder entstehende Niederschlag beim Umschütteln anfängt nur noch langsam zu verschwinden, und fällt sodann mit einem nicht zu grossen Ueberschuss von Magnesiamixtur [1]).

Den Niederschlag bringt man nach mindestens 12 Stunden mittelst der überstehenden Flüssigkeit selbst aufs Filter und wäscht mit immer nur sehr kleinen Mengen verdünntem Ammoniak (1 : 3) aus, bis angesäuerte Silbernitratlösung im Waschwasser nur noch Opalisirung hervorbringt. Den ausgewaschenen Niederschlag bringt man noch feucht in einen gewogenen Platintiegel und erhitzt sehr langsam, so dass das Papier nur sehr langsam verkohlt, und äschert dann erst bei halb aufgelegtem Tiegeldeckel völlig ein. Sollte das Pyrophosphat dennoch nicht ganz weiss sein, so befeuchtet man dasselbe schwach mit Salpetersäure, verdampft vorsichtig und glüht nochmals. 1 Thl. Pyrophosphat enthält 0,27928 Phosphor.

NB. Man hat nicht zu besorgen, dass beim anfänglichen Behandeln der Asche (Eisen-) Phosphat ungelöst bleibt. Darauf bezügliche Versuche ergaben stets das Gegentheil, selbst wenn ein augenscheinlich sehr eisenhaltiger Rückstand verblieben war. (Muck.)

Bestimmung der Koksausbeute. (Verkokungsprobe). Die Bezeichnung „Koksausbeutebestimmung“ oder „Verkokungsprobe“ ist die allgemein gebräuchliche, obgleich die Methode auch auf gar nicht backende fossile Brennstoffe Anwendung findet. Es ist also ganz allgemein die Bestimmung des nicht vergasbaren Rückstandes verstanden, welcher hinterbleibt, wenn gepulverte Kohle in einem verschlossenen (Platin-) Tiegel so lange erhitzt wird, als zwischen Tiegelwand und Deckel noch brennbare Gase entweichen. Von den Aufschlüssen, welche das

[1]) 110 kryst. Magnesiumchlorid, 140 Salmiak, 300 Ammoniak von 0,91 specif. Gew. und 700 Wasser.

Ergebniss der „Verkokungsprobe“ auch über die Natur von Brennmaterialien giebt, welche nicht zur Erzeugung von Koks dienen, wird im nächsten Abschnitt (Elementaranalyse) nochmals die Rede sein. Die Menge des unvergasbaren Rückstandes drückt für Kokskohlen zunächst die Maximalausbeute an Koks aus. Begreiflicherweise wird diese maximale (sogenannte theoretische) Ausbeute in der Praxis (bei gut ausgebrannter Charge) niemals erreicht. Die praktische Ausbeute dürfte bei gut geleitetem Betrieb im Allgemeinen um 5 bis 6 Proc. hinter der theoretischen zurückbleiben. Diese Minderausbeute ist zunächst durch den im Grossen unvermeidlichen Abbrand verursacht und kann überdies auch von der Ofenconstruction und der Art der Ablöschung beeinflusst sein. Nächst der Menge des bei Backkohlen verbleibenden Koksrückstandes ist es aber auch die Beschaffenheit desselben, welche eine Beurtheilung der Kohlen hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit zulässt. Da aber Menge und Beschaffenheit gleich abhängig sind von den Bedingungen, unter welchen die Verkokung vorgenommen wird, so muss dieselbe eben stets unter ganz gleichen Bedingungen geschehen. Die Regeln, welche bei der Bestimmung der Koksausbeute zur Erzielung constanter Resultate bei ein und derselben Kohle befolgt werden müssen, sind folgende [1]): Man wende an: 1. Nicht über 1 g (und weniger bei stark sich aufblähenden Kohlen). 2. Flammen von nicht unter 18 cm Höhe (einfacher Bunsenbrenner mit aufgesetztem Schornstein). 3. Dünnes Drahtdreieck. 4. 3 cm Abstand des Tiegelbodens von der Brennermündung. 5. Tiegel von guter Oberflächenbeschaffenheit. 6. Tiegel von mehr als 3 cm Höhe bei stark blähenden Kohlen. 7. Man erhitze bis zum fast völligen Verschwinden jeglicher Flamme zwischen Deckel und Tiegelwand. Die Anforderung 7. rechtfertigt sich von selbst. Die übrigen (1. bis 6.) durch die Thatsache, dass man (mit ein und demselben Material) für Koksausbeute nur bei raschem und genügend starkem Erhitzen constante Zahlen erhält. Anderenfalls erhöht sich die Koksausbeute um 2 bis 5 Proc. Speciell die Anforderungen 1. und 6. sind durch den Umstand begründet, dass wenn bei stark blähenden Kohlen ein Anbacken des Koksrückstandes an den Tiegeldeckel (oder gar die Tiegelwandung) stattfindet, die Entgasung eine unvollständige ist. Wenn diese überhaupt zu langsam und unvollständig erfolgt, lässt sich auch der Endpunkt (Verschwinden der Flamme) nicht genügend scharf erkennen. Bei normalem Verfahren bleiben die Schwankungen meist weit unter 1 Proc. Stärkeres Erhitzen (z. B. über der Gebläselampe) erniedrigt die Koksausbeute nur ganz unerheblich.

Classification der Steinkohlen nach der Koksausbeute. Auf die Koksausbeute (in weiterem Sinne) lässt sich eine Art von Classification der Steinkohlen gründen, doch sind die Zahlengrenzen, welche der

[1]) Näheres hierüber s. „Chemische Beiträge zur Kenntniss der Steinkohlen“ von Dr. F. Muck, S. 12 ff. Bonn 1876. Max Cohn und Sohn.

Gruppirung zu Grunde liegen, nicht für alle Kohlenbecken dieselben [1]). So liegt die Koksausbeute gut backender, d. h. wirklich noch zur Verkokung gelangender und als Schmiedekohlen geschätzter westphälischer Kohlen zwischen 70 und 87 Proc., die der „Flamm-" und „Gaskohlen" wenig über 70 und darunter (bis auf 56 Proc. bei Cannel) und die der Sinter- und Sandkohlen beträgt 87 bis 93 Proc.

	Koksausbeute im Max.	Min.
Die backenden Saarkohlen geben . .	70	61
„ „ Sinterkohlen „ . .	70,8	59,5
„ Sinterkohlen geben	73	56,4
„ gesinterten Sandkohlen geben . .	69,9	50,9
„ Sandkohlen geben	81,9	59,9

Classification der Steinkohlen nach der Beschaffenheit der Verkokungsrückstände. Auch nach der äusseren Beschaffenheit der Verkokungsrückstände lassen sich die verschiedenen Kohlensorten in einer für die Technik werthvollen Weise gruppiren. Eine solche von A. Schondorff herrührende Classification ist die nachstehende [2]).

Die freie Oberfläche des im Platintiegel aus feingesiebtem Kohlenpulver hergestellten Kokskuchen zeigt sich:

Rauh, feinsandig, schwarz:
- überall oder doch bis nahe zum Rande locker: I. Sandkohle.
- fest gesintert, nur in der Mitte locker: II. gesinterte Sandkohle.
- überall fest gesintert . . . III. Sinterkohle.

grau und fest, knospenartig aufbrechend: IV. backende Sinterkohle.

glatt, metallglänzend und fest . . . . . V. Backkohle.

Zur Einschaltung der beiden Mittelstufen: II. (gesinterte Sandkohle) und IV. (backende Sinterkohle) giebt der Umstand Veranlassung, dass es bei dem continuirlichen Uebergang, welcher von den Sandkohlen durch die Sinterkohlen zu den Backkohlen besteht, fast unmöglich scheint, eine scharfe, leicht unterscheidbare Begrenzung der drei Hauptgruppen aufzufinden. Diese Mittelstufen erhalten daher diejenigen Kohlen, welche einerseits die Eigenschaften der Sandkohlen mit denen der Sinterkohlen, andererseits diejenigen der Sinterkohlen mit denen der Backkohlen ver-

---

[1]) Unter der Koksausbeute ist in diesem Falle die der aschenfreien Kohlen verstanden, und berechnet sich nach der Formel:

$$C' = \frac{(C - A) \cdot 100}{100 - A},$$

wobei C' die Koksausbeute der aschenfreien, C die der aschenhaltigen und A den Aschengehalt bedeutet.

[2]) Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im Preuss. Staate. Bd. XXIII, S. 135.

finden und so also einen Uebergang von der einen zur anderen Kohlengruppe bilden. Während die Kokskuchen der Sandkohlen — wenn sie nicht zerfallen — stets, und auch meistens die der gesinterten Sandkohlen, eine ebene ununterbrochene Oberfläche besitzen, ist dieselbe bei den Kuchen der Sinterkohlen fast immer durch radiale Sprünge mehr oder weniger zerrissen. Bei der backenden Sinterkohle zeigt sich schon eine Neigung zum Aufblähen, welche aber nur ein scharfkantiges, blumenblätterartiges Aufspringen der Oberfläche bewirkt. Bei den Backkohlen ist diese Oberfläche stets mehr oder weniger aufgegangen und ihre Unebenheiten zeigen durch die wulstige Abrundung, dass die Masse vollständig geflossen war.

Beurtheilung der Verwendbarkeit der Kohlen nach der Verkokungsprobe. Von den Kohlen der obigen fünf Gruppen eignen sich selbstverständlich diejenigen der Gruppe V. vorzugsweise für die Verkokung, Vergasung und Schmiedefeuerung, und zwar wird man für die Verkokung und Schmiedefeuerung Kohlen mit möglichst hoher, für die Gasfabrikation solche mit möglichst niedriger Koksausbeute zu wählen haben. Auch die backenden Sinterkohlen können, wenn auch mit weniger Vortheil, dieselbe Verwendung finden. Die Kohlen der ersten drei Gruppen eignen sich aber nur zu Flammofen- und Dampfkesselfeuerung, sowie zum Hausbrand. Die beim Erhitzen schmelzenden Kohlen, also Back- und Sinterkohlen, blähen sich beim Erhitzen im Tiegel in sehr ungleichem Grade auf [1]). Diese Aufblähungsverschiedenheiten lassen sich aber weit weniger scharf bei normalem, d. h. raschem und starkem, als bei schwachem Erhitzen erkennen, wobei man die Flammenhöhe auf 12 bis 9 cm vermindert oder den Abstand des Tiegelbodens von der Brennermündung grösser wählt. Die Höhe des aus 1 g derselben Kohle erhaltenen Kokskuchens kann beispielsweise betragen: 14 mm bei starkem und über 30 mm bei schwachem Erhitzen. Im ersten Falle wird der Kokskuchen eine flachkugelige Gestalt haben, im letzteren mehr cylindrisch gestaltet sein und den Tiegel mehr oder weniger ausfüllen; der kleine Kokskuchen wird mehr oder weniger silberglänzend, der grosse schwärzlich und sehr viel weniger glänzend sein. — Zwei verschiedene Kohlen können bei starkem Erhitzen Kokskuchen von ganz gleicher Höhe liefern, während bei schwachem Erhitzen die eine Kohle einen nur sehr wenig, die andere dagegen einen äusserst voluminösen Kokskuchen giebt. Der Grad der Aufblähung pflegt dem Koksausbringen proportional zu sein, namentlich bei einem Ausbringen von über 80 Proc. Kohlen von unter 80 Proc. Ausbringen geben nur selten voluminöse Kuchen, und an flüchtigen Bestandtheilen reiche Kohlen (Gaskohlen) niemals. Es kann in erster Linie für den Koksproducenten von praktischer Wichtig-

[1]) Näheres über diesen Gegenstand s. „Chemische Beiträge zur Kenntniss der Steinkohlen“ von Dr. F. Muck, S. 10, 14 und Tafel A.

keit sein, den Aufblähungsgrad verschiedener Kohlen zu kennen, da eine um so stärkere jähere Erhitzung (neben stärkerer Chargirung) erforderlich ist, je stärkere Aufblähung die resp. Kohlen im Tiegel zeigen. Hiermit ist auch die Wahl der Ofengattung für eine in Frage kommende Kohlensorte angezeigt, wenigstens für Koksanstalten, auf welchen verschiedene Ofensysteme vertreten sind und verschiedene Kohlensorten verkokt werden.

Verkokungsprobe bei nicht zum Verkoken dienenden Brennstoffen. Es kann in besonderen Fällen von praktischem Interesse sein, Menge und Beschaffenheit des nicht flüchtigen Antheils fossiler Brennstoffe kennen zu lernen, welche nicht zur Kokserzeugung dienen. Manche derselben, wie Tertiärkohle, Braunkohle, Torf geben mitunter einen Rückstand, welcher bei nicht sehr sorgfältigem Luftabschluss Neigung zeigt, sich zu entzünden und theilweise zu verglimmen. In solchem Falle nimmt man den Tiegel noch sehr heiss von der Flamme und lässt in einem mit trockner Kohlensäure gefüllten Gefässe erkalten. Es ist bei der Aschenbestimmung schon erwähnt worden, dass alle Backkohlen durch langsames gelindes Erhitzen die Fähigkeit zu backen völlig einbüssen. So behandelte Kohlen geben bei nachherigem starken Erhitzen mit fast nichtleuchtender Flamme brennende Gase aus.

S. 30 wird von der Koksausbeute hinsichtlich deren Beziehung zur Elementarzusammensetzung nochmals die Rede sein.

Da getrocknete Kohlen (und Torf), wie schon im ersten Abschnitte bemerkt, sehr hygroskopisch sind, so verbrennt man besser die lufttrockne Substanz und bringt den in besonderer Portion ermittelten Feuchtigkeitsgehalt (s. S. 16 Feuchtigkeitsbestimmung) in Rechnung, natürlich in der Weise, dass man den Feuchtigkeitsgehalt nicht von der Summe der übrigen Bestandtheile abzieht, sondern den Wasserstoff und den Sauerstoff der Feuchtigkeit von dem bei der Verbrennung gefundenen Wasserstoff und Sauerstoff.

Den Aschengehalt bestimmt man besser in besonderer Portion, als durch Zurückwägen des Schiffchens nach der Verbrennung, da während dieser durch „Spritzen" der Steinkohlen (s. oben Aschenbestimmung) das Resultat zu niedrig, oder durch Hineinfallen von Kupferoxyd zu hoch ausfallen kann.

Elementaranalyse. [Diese Beschreibung erstreckt sich wesentlich auf Steinkohlen, Braunkohlen, Torf. Koks pflegt seltener der Verbrennungsanalyse unterworfen zu werden, es könnte hierbei nur etwa die directe Bestimmung des Kohlenstoffs resp. der daraus zu berechnende Heizwerth von praktischem Interesse sein.]

a. *Ausführung.* Die Ausführung der Verbrennungsanalyse ist in den zahlreich vorhandenen analytischen Lehrbüchern so oft beschrieben, dass hier nur einige besondere Vorsichtsmaassregeln besprochen, sowie

eines der neueren sehr empfehlenswerthen Verbrennungöfen, nämlich des Glaser'schen, gedacht werden soll. Abbildung und genaue Beschreibung desselben findet sich in Fresenius, Quant. Anal. Bd. 2, S. 32 ff. [1]).

Der Aspirator ist nicht unbedingt nothwendig. U-förmige Chlorcalciumröhren sind handlicher als gerade und der Geissler'sche Kaliapparat, welcher keines Stativs bedarf, aus eben diesem Grunde dem Liebig'schen Kugelapparat vorzuziehen.

Die Verbrennung geschieht im Sauerstoffstrome mit vorgelegtem körnigen Kupferoxyd, welches vor jeder Verbrennung in der Röhre selbst ausgeglüht wird. Hinter dem Kupferoxyd wird die in einem Platinschiffchen befindliche Substanz und hinter das Schiffchen eine Kupferspirale (zusammengerolltes Kupferdrahtnetz) eingeführt.

Durch die sehr gleichmässige allmälige Erhitzung und Wiederabkühlung der Verbrennungsröhren, welche beim Glaser'schen Ofen in einer aus perforirten Eisenkernen bestehenden Rinne geschieht, conserviren sich die Verbrennungsröhren sehr gut, so dass in ein und demselben Rohre viele Dutzend Verbrennungen ausgeführt werden können. Gute Röhren verändern nach noch so langem Gebrauch ihre Form wenig oder nicht, verwandeln sich aber mehr oder weniger in Reaumur'sches Porcellan. Es ist zweckmässig, das Verbrennungsrohr auf an beiden Enden des Ofens angebrachten Drahtschlingen aufzulegen, so dass das Rohr 1 bis 2 mm von der Eisenrinne entfernt gehalten wird. Durch das Freischweben der Röhre wird einer harten Reibung von Glas auf Eisen während des Eindrehens der Verbindungskorke vorgebeugt. Belegen der Eisenrinne mit einer ganz dünnen Asbestlage ist empfehlenswerth, aber nicht unbedingt nothwendig.

Das Erhitzen der Röhrenstelle, an welcher sich das Schiffchen befindet, darf erst erfolgen, wenn der vordere, das Kupferoxyd enthaltende Theil der Röhre in lebhaftem Glühen sich befindet, damit nichts von den zu Anfang entweichenden flüchtigsten Kohlenwasserstoffen unverbrannt in die Absorptionsapparate gelange. Aus dem gleichen Grunde darf man im Anfang einen nur langsamen Sauerstoffstrom durch den Apparat gehen lassen. Den vordersten Theil der Röhre halte man namentlich bei der Verbrennung von Braunkohle und Torf möglichst heiss, um starker Wassercondensation vor dem Korke vorzubeugen. Nach grösstentheils erfolgter Entgasung beginnt der Inhalt des Schiffchens am hinteren Ende zu erglühen und nach vorn zu allmälig abzuglimmen. Wenn das Glimmen aufgehört hat, verstärkt man die Hitze und den Sauerstoffstrom. Anderenfalls entziehen sich bei magerer, schwer verbrennlicher Steinkohle und bei Koks leicht Reste der vollständigen Verbrennung. Nachdem man den in der Röhre und den Absorptionsapparaten befindlichen Sauerstoff

[1]) Glaser's Ofen wird in vorzüglicher Qualität sammt dem dazu gehörigen äusserst compendiösen Reinigungsapparat (für Sauerstoff und Luft) von C. Gerhardt (Marquart's Lager chemischer Utensilien) in Bonn geliefert.

vollständig durch Luft verdrängt hat (wovon man sich durch Annäherung eines glimmenden Hölzchens vor den Kaliapparat überzeugt), wägt man (nach einigem Stehen).

Sehr schwefelreiche Substanzen sind bei ganz genauen Analysen bekanntlich mit Bleichromat gemischt zu verbrennen, da ein Antheil des Schwefels als Schwefeldioxyd (und bei eisenreiche Asche liefernden Kohlen auch als Schwefeltrioxyd [1]) mit in die Absorptionsapparate gelangt. Dem lässt sich jedoch (für praktische Zwecke jedenfalls genügend) vorbeugen, indem man in den vorderen Theil der Röhre eine 3 bis 4 cm lange Schicht erbsengrosser Bimssteinstücke einführt, welche man mit gepulvertem Bleichromat gut durchgeschüttelt hat.

	I.				II.			III.		
	Zusammensetzung der aschenhaltigen Kohle.				Zusammensetzung der aschenfreien Kohle.			Auf 1000 Kohl stoff sind entha Wasserstoff		
	Proc. C	Proc. H	Proc. O + N	Proc. Asche	Proc. C	Proc. H	Proc. O + N	dispo-nibler	gebun-dener	Su n
Anthracit	90,366	1,558	4,164	3,912	94,044	1,621	4,335	11,47	5,76	1
Sandkohle	90,099	3,669	3,806	2,426	92,339	3,761	3,900	35,44	5,28	4
		incl. 0,714 N								
Sinterkohle . . .	86,202	4,592	5,837	3,369	89,221	4,744	6,035	44,72	8,11	5
Halbfette Kohle .	86,534	5,053	5,842	2,571	88,807	5,185	6,008	49,93	8,45	5
Fett-(Koks-) Kohle	79,775	4,734	10,457	5,034	84,003	4,984	11,013	42,96	16,41	5
Gaskohle (meist Mattkohle) . . .	77,273	5,872	11,503	5,352	86,642	6,204	12,154	57,39	18,65	7
Braunkohle (Pechkohle) . .	68,856	5,468	21,590	4,086	71,789	5,700	22,511	35,28	34,40	6
„ (lignitische)	59,357	6,216	27,597	6,830	63,708	6,670	29,621	46,50	58,11	10
„ (erdige) . .	65,531	4,587	24,946	4,936	68,935	4,825	26,240	22,35	47,58	6
Torf	56,102	5,451	33,052	5,395	59,301	5,761	34,938	23,50	73,64	9

Der bequemeren Vergleichung wegen ist der Wasserstoff nebenher (Hauptcolumne III. vorst. Tabelle) auf die gleiche Menge (1000 Thle.)

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie XIV, S. 16. Muck: Zu A. Sauer's Schwefelbestimmungsmethode.

Bestimmung des Stickstoffs. Eine solche möchte in Brennmaterialien (wenige Zehntel bis 2 Proc. betragend) so leicht nicht von praktischem Interesse sein. Bei Anwendung der Varrentrapp-Will'schen Methode wird man das Ammoniak behufs volumetrischer Bestimmung in Schwefelsäure auffangen, da Salzsäure durch gelöste Brenzproducte viel zu sehr gefärbt wird, um die Erkennung der Endreaction beim Titriren erkennen zu lassen.

b. *Darstellung der Resultate.* Das Ergebniss der vorbeschriebenen Bestimmungen pflegt herkömmlicherweise wie folgt dargestellt zu werden.

IV.		IVa.		V.	Va.		VI.	VII.	VIII.	IX.
Ein Pfund der aschenhaltigen Kohle giebt		Ein Pfund der aschenfreien Kohle giebt		Koks aus der aschenhaltigen Kohle	Koks aus der aschenfreien Kohle	Grubenfeuchtigkeit der lufttrockenen Kohlen	Hygroskopische Wasser bei 15° C.	Specif. Gewicht	S / P der aschenhaltigen Substanz	
Wärmeeinheiten	Pfd. Dampf	Wärmeeinheiten	Pfd. Dampf	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.			
7587	7,94	7896	8,27	94,27	94,03	0,9 — 3,4	4,744	1,610	1,542	—
8309	8,69	8505	8,90	93,02	92,84		1,732	1,374	0,721	—
8163	8,54	8514	8,90	89,31	88,97		2,140	1,421	1,412	—
8414	8,80	8634	9,02	78,33	77,60		—	1,298	0,921	0,005
7564	7,92	7965	8,34	77,32	76,12		—	1,462	1,146	0,007
—	—	—	—	60,31	58,66		3,144	1,185	2,143	—
6469	6,74	6738	7,04	53,28	51,29	(11,470)	—	1,306	1,000	—
5703	5,97	6121	6,40	48,20	44,40	(13,219)	—	—	1,268	—
5903	6,18	6045	6,32	49,71	47,10	(16,340)	—	—	—	—
4943	5,18	5255	5,46	—	—	—	—	—	0,510	—

Kohlenstoff bezogen, und zwar ist unter „gebundenem“ Wasserstoff diejenige Menge verstanden, welche mit dem vorhandenen Sauerstoff zu Wasser verbunden gedacht werden kann; der Rest ist der „disponible“ Wasserstoff. Der Stickstoff ist dem Sauerstoff zugerechnet.

c. *Schlüsse aus dem Resultat der Elementaranalyse.* Wenn schon, wie oben ausgeführt, das Ergebniss der Verkokungsprobe, d. h. die Koksausbeute der auf aschenfreie Substanz berechneten Kohle bis zu gewissem Grade einen Schluss auf die Qualität sowie auf die Verwendbarkeit zu dem oder jenem Zwecke zu ziehen erlaubt, so giebt darüber doch erst die Kenntniss der Elementarzusammensetzung genauen Aufschluss. Es können nämlich zwei procentisch gleich zusammengesetzte Kohlen ganz verschiedene Koksausbeute geben, und ebenso auch Kohlen, welche dieselbe Koksausbeute geben, procentisch sehr verschieden zusammengesetzt sein. Es können mithin Fälle von Isomerie vorliegen, wie sie bei wirklichen chemischen Verbindungen (was fossile Brennstoffe nicht sind) ja häufig sind.

Die Menge der beim Verkoken vergasbaren Bestandtheile ist in den meisten Fällen in geringerem Grade von der Menge des Sauerstoffs als der des Wasserstoffs abhängig. Dies versteht sich leicht, wenn man erwägt, dass 12 Gewichtstheile Kohlenstoff durch 4 Gewichtstheile Wasserstoff (als CH_4), aber erst durch 32 Gewichtstheile Sauerstoff (als CO_2) verflüchtigt werden können. Die Bezeichnung „disponibler" Wasserstoff ist nun freilich nicht so zu verstehen, dass nur der über $^1/_3$ des Sauerstoffs vorhandene Wasserstoff oder eben diese Wasserstoffmenge in Form von Kohlenwasserstoffen bei der trocknen Destillation austräte — eben so wenig wie bei den Kohlehydraten aller doch nur „gebundene" Wasserstoff lediglich als Wasser austritt. Thatsächlich aber liefern Kohle, Torf und viele andere organische Substanzen an Kohlenwasserstoff und namentlich an höheren Kohlenwasserstoffen (von C_2H_4 an) um so reichere Destillationsproducte, je mehr disponiblen Wasserstoff im hier gemeinten Sinne sie enthalten. Bei den besseren Gaskohlen lässt sich dies auch schon an der Flamme der beim Verkoken entweichenden Gase erkennen. — Ein genaues Maass für die Ausbeute und Qualität des Gases, wie es der Grossbetrieb liefern würde, giebt der Gehalt an disponiblem Wasserstoff allerdings nicht ab, doch ist dessen Ermittelung neben der der Koksausbeute von nicht zu unterschätzendem Werth, und dies um so mehr, als eine im kleinen Maassstabe ausführbare Methode, d. h. ein Laboratoriumversuch, zur Bestimmung des Vergasungswerthes nicht existirt. Dieser letztere kann, wenn er etwa lediglich nach dem Koksausbringen beurtheilt würde, sehr überschätzt werden, wenn eine an sich sehr sauerstoffreiche, oder eine Kohle vorliegt, welche in Folge von Verwitterung sehr sauerstoffreich geworden ist, und aus diesem Grunde eine vielleicht ebenso niedrige Koksausbeute giebt, wie eine an disponiblem Wasserstoff reiche Kohle. Von grösserem Werth für den Producenten wie den Consumenten ist die Kenntniss der Elementarzusammensetzung fossiler Brennstoffe als Bergbauproducte bezüglich ihrer Identification und Vergleichung unter einander. Es müssen sich hierbei, wie vorhin ausgeführt, die Ergebnisse der Elementaranalyse und der Verkokungsprobe ergänzen.

III.

Ermittelung des Heizwerthes der Brennstoffe.

Uebersicht. Bei der Untersuchung eines Brennstoffs kommt vor Allem die Wärmemenge in Betracht, die durch Verbrennen desselben erzeugt wird, sein Heizwerth.

Zur Bestimmung desselben gelangt man auf drei verschiedenen Wegen: Erstens durch Berechnung aus den Resultaten der Elementaranalyse, sodann durch Berechnung der Menge eines durch den Brennstoff reducirten Metalloxyds (Berthier's Methode), und endlich drittens durch Verbrennung einer abgewogenen Menge des Materials und directe Messung der hierdurch erzeugten Wärme.

Ausserdem untersucht man mitunter den Werth eines Brennstoffs durch Beobachtung seiner Leistung bei Verfolgung eines bestimmten Zweckes. So prüft man wohl eine Kohle bezüglich ihrer Brauchbarkeit zur Zimmerheizung, indem man feststellt, wie viel Kohle dazu gehört, um die Luft in einem gegebenen Raume (einer Stube) 12 Stunden lang auf einer bestimmten Temperatur zu erhalten; zur Kesselheizung, indem man die Leistung der zugehörigen Maschine mit deren Leistung bei Verwendung eines anderen Brennstoffs vergleicht u. s. w. Solche Versuche haben begreiflicherweise nur einen relativen Werth und sollen hier nicht weiter besprochen werden.

Die Untersuchung selbst. Berechnung aus der Elementaranalyse. Man geht hierbei von der Annahme aus, dass ein jedes Brennmaterial der Hauptsache nach aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehe, und dass darin der Sauerstoff, wenn auch nicht gerade mit der äquivalenten Menge Wasserstoff zu Wasser verbunden sei, so doch bei der Verbrennung als Wasser austrete, mithin der Sauerstoff und die ihm äquivalente Menge Wasserstoff an der Wärmeerzeugung durch die Verbrennung nicht Theil nehmen. Nimmt man nun ferner an, dass der durch verschiedene Physiker auf experimentellem Wege bestimmte absolute Wärmeeffect des Wasserstoffs = 34500 Calorien (d. h. Wärme-

mengen, welche erforderlich sind, um eine Gewichtseinheit Wasser um 1° C. zu erwärmen), des Kohlenstoffs = 8000 Cal. sei, so berechnet sich der Heizeffect eines Brennmaterials nach der Formel

$$W = \frac{34\,500\ (H - {}^1/_8\ O) + 8000\ C}{100}.$$

W bedeutet hierbei die Zahl der bei der Verbrennung eines Gewichtstheils des vollkommen lufttrockenen Brennmaterials freiwerdenden Calorien, O den Sauerstoff, C den Kohlenstoff, H den Wasserstoff in Procenten. Dividirt man das gefundene W durch 637, so erhält man die Gewichtsmenge Wasser von 0°, welche durch einen Gewichtstheil des Brennmaterials in Dampf von 100° verwandelt werden kann, d. h. den theoretischen Verdampfungseffect, d. i. denjenigen, welchen man erhalten müsste, wenn das Brennmaterial ohne Zutritt von überschüssiger Luft vollständig zu Kohlendioxyd und Wasser verbrennen würde, und sich die Wärme der Verbrennungsgase so weit ausnutzen liesse, dass letztere mit einer Temperatur von 0° abzögen. Es ist dies die theoretische Grenze der Leistungsfähigkeit eines Brennstoffes, die selbstverständlich in der Praxis kaum annähernd erreicht werden kann.

Die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der auf solchem Wege erhaltenen Resultate wird ferner noch dadurch beeinträchtigt, dass hierbei vorausgesetzt ist, der Kohlenstoff und der Wasserstoff gelangten als freie Elemente zur Verbrennung, während doch dieselben in den Brennmaterialien in verschiedenen Verbindungen unter sich und mit Sauerstoff enthalten sind, die bei der Verbrennung nicht immer gleiche Wärmemengen ergeben. Auch kommt hier in Betracht, dass die sehr geringen zur Elementaranalyse verwendeten Brennstoffmengen nur in seltenen Fällen eine richtige Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Materials repräsentiren, dass — namentlich bei fossilen Brennstoffen — der Gehalt an unorganischen Stoffen (Asche) durch zufällige Verunreinigungen sehr wechselnd ist.

Untersuchungsmethode von Berthier. Diese gründet sich auf die Annahme, dass die durch Verbrennung irgend eines Brennstoffs erzeugte Wärme in directem Verhältnisse zur Menge des verbrauchten Sauerstoffs, demnach auch zu der des durch das Brennmaterial reducirbaren Bleies (aus Bleioxyd) stehe. Man findet letztere durch Glühen einer gehörig getrockneten, abgewogenen und mit einem Ueberschuss an Bleiglätte innig gemengten Probe des zu untersuchenden Brennstoffs in einem Tiegel, Herausnahme und Abwägung des am Boden des Tiegels abgeschiedenen Bleikönigs.

So leicht diese Methode auszuführen ist, so kann sie aus dem Grunde keine genauen Resultate geben, weil die Voraussetzung, worauf sie sich gründet, eine irrige ist. Ein Theil Wasserstoff verbindet sich nämlich mit so viel Sauerstoff oder reducirt so viel Bleioxyd wie drei Theile Kohlenstoff, die Verbrennungswärmen dieser Stoffe aber verhalten sich wie

34,5 : 8; mithin entspricht die gleiche Menge reducirten Bleies einer Verbrennungswärme des Kohlenstoffs von 3 . 8 = 24, einer solchen des Wasserstoffs von 1 . 34,5 = 34,5. Die Methode ist also um so ungenauer, je mehr Wasserstoff im Verhältniss zum Kohlenstoff das zu untersuchende Material enthält.

Directe Bestimmung der durch Verbrennung eines Stoffes wirklich erzeugten Wärme. Diese Bestimmung kann geschehen 1) durch Messung der Temperaturerhöhung, welche ein bestimmtes Wasser- oder Luftquantum durch Verbrennen eines Gewichtstheiles Brennstoff erfährt (Calorimeter), oder durch Wägung 2) der Quantität Eis von 0°, welche hierdurch zum Schmelzen gebracht wird, oder endlich 3) auch der Quantität Wasser von bekannter Temperatur (gewöhnlich 0° oder 100°), welche hierdurch verdampft werden kann.

Calorimeter. Rumford's Calorimeter. Von den zahlreichen von verschiedenen Physikern theils gebrauchten, theils nur angegebenen Instrumenten kommt hier nur das zuerst von Rumford beschriebene in Betracht, nicht nur weil es die brauchbarsten Resultate liefert, sondern auch weil es nur sehr einfache Vorrichtungen erfordert und leicht zu behandeln ist.

Der Apparat besteht aus einem cylindrischen, etwa 200 bis 300 kg Wasser fassenden Gefäss von Eisen- oder Zinkblech, auf dessen ebenem Boden ein unten offener, kleiner Cylinder von etwa 20 cm Höhe und 10 cm Durchmesser angelöthet ist. Oben ist dieser innere Cylinder geschlossen bis auf einen $1^1/_2$ cm weiten Hals, in welchen wasserdicht ein Schlangenrohr von Blei passt, das dazu dient, die durch die Verbrennung des zu untersuchenden Materials erzeugte Wärme aus den Verbrennungsgasen aufzunehmen, an das umgebende Kühlwasser im Zinkblechcylinder abzugeben und die abgekühlten Gase sodann ins Freie zu führen.

In den inneren cylindrischen Raum passt ein Verbrennungsöfchen von Eisenblech. In dasselbe wird das zu untersuchende Brennmaterial in genau abgewogener Menge, nachdem ein geringer Theil davon zuvor in Gluth gesetzt, eingelegt, die ringförmige Fuge zwischen Oefchen und dem Kühlgefäss mit Lehm verstrichen und durch ein Gebläse, welches dem übrigens unten geschlossenen Oefchen Luft zuführt, die Verbrennung der Probe bewirkt. — Der Versuch, d. h. die Luftzuführung wird unter wiederholtem Umrühren des Kühlwassers so lange fortgesetzt, bis die Temperatur des letzteren nicht mehr steigt, sondern wieder abnimmt. Wendet man nun die weitere Vorsicht an, dass die Temperatur des Kühlwassers vor dem Versuch um so viel Grade unter der der äusseren Luft, als nach Beendigung des Versuchs über derselben ist — was leicht durch einen besonderen vorläufigen Versuch festgestellt werden kann —, so kann man alle Wärmeverluste, die durch Ausstrahlung oder durch die abziehenden Verbrennungsgase entstehen, gänzlich unbeachtet lassen und berechnet die durch die Verbrennung der Probe erzeugte

Wärme einfach aus der Temperaturerhöhung des Kühlwassers und der damit in Berührung stehenden Gefässe. Wiegt z. B. das Wasser im Kühlgefäss 275 kg, das Gefäss von Zink 22,25 kg (nach der Wärmecapacität des Zinks = 2,13 kg Wasser zu setzen), der Ofen von Eisen 2,25 kg (= 0,25 kg Wasser), das Schlangenrohr von Blei 28 kg (= 0,88 kg Wasser), in Summa 278,26 kg Wasser, und ist das Kühlwasser durch Verbrennung von 1 kg Versuchsmaterial um 11,8° C. erwärmt worden, so entspricht dies 11,8 . 278,26 = 3283 Calorien, oder mit 1 kg des untersuchten Brennmaterials können $\frac{3283}{637}$ = 51,54 kg Wasser von 0° in Dampf von 100° verwandelt werden.

Bolley's Calorimeter. Wegen der Unsicherheit, mit kleinen Versuchsmengen — namentlich bei fossilen Brennstoffen — eine richtige Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Materials zu erhalten, kann man bei Versuchen in kleinem Maassstabe niemals auf ein ganz verlässliches Resultat rechnen. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, hat Bolley den Rumford'schen Calorimeter dahin abgeändert, dass der Versuch neben Erwärmung grösserer Wassermengen zugleich eine Fortsetzung bis zur Verdampfung eines Theils des Wassers gestattet, also beliebig lange und mit grösseren Mengen des Versuchsmaterials fortgesetzt werden kann. Dieser Apparat besteht im Wesentlichen aus einem frei auf einem gusseisernen Gestelle ruhenden, mehrere 1000 kg Wasser fassenden Cylinder oder stehenden Dampfkessel von Eisenblech, innerhalb dessen ein kleinerer eiserner Cylinder mit Rost als Verbrennungsofen dient. Der letztere communicirt seitlich durch ein hinreichend weites, mit doppelten Thüren luftdicht verschliessbares, Rohr zum Einbringen des Brennmaterials mit aussen. Ein zweites unter den Rost mündendes Rohr communicirt mit einem Gebläse, ein drittes Rohr am oberen Ende des Verbrennungsraumes führt die Verbrennungsgase als Kühlrohr durch das Wasser des Kessels und, diesen wasserdicht durchbrechend, ausserhalb noch durch eine besondere Kühlvorrichtung. Der Kessel ist zur Verhinderung von Wärmeverlusten mit einem hölzernen Mantel bekleidet und hat am oberen Ende eine Oeffnung mit Rohr zum Entweichen der Dämpfe und eine zweite zum Nachfüllen von Wasser.

Zum Versuche wird der Kessel mit einer genau abgemessenen Menge Wasser von bekannter Temperatur gefüllt, sodann wird eine abgewogene Menge glühender Kohlen auf den Rost gegeben und mit dem zu untersuchenden Brennmaterial fortgeheizt. Nach Beendigung des Versuchs werden die auf dem Rost noch befindlichen Kohlen gelöscht und gewogen, worauf man ihr Gewicht von dem des zur Untersuchung verbrauchten Brennmaterials in Abzug bringt.

Der Effect des letzteren setzt sich zusammen aus der Wärmemenge, welche erforderlich war, um das bekannte Gewicht des Wassers im Kessel und diesen selbst auf 100° zu erwärmen; ferner derjenigen,

welche dazu diente, Dampf zu erzeugen, und endlich derjenigen, welche das ausserhalb des Kessels befindliche Kühlwasser aufgenommen hat.

Die mittelst dieses Apparates ausgeführten calorimetrischen Proben sind, weil sie die Verwendung grösserer Mengen von Versuchsmaterial gestatten, ohne Zweifel von grösserem Werthe als die von dem einfachen Rumford'schen zu erhaltenden; seine Anwendbarkeit ist indessen durch die Umständlichkeit und die nicht unerheblichen Kosten seiner Anfertigung und Aufstellung beschränkt.

Dampfkessel. Am einfachsten und sichersten kann man sich zu calorimetrischen Prüfungen eines gewöhnlichen, in einem Etablissement, welches Interesse an der Untersuchung eines Brennmaterials hat, wohl selten fehlenden Dampfkessels bedienen, wobei zugleich das Material unter gleichen Umständen zur Verbrennung gelangt, wie es bei der Verwendung zu technischen Zwecken geschieht. Auf diesem Wege sind in verschiedenen Ländern seit 1842 Verdampfungsversuche in grossem Maassstabe ausgeführt worden, namentlich durch Johnson 1842 bis 1843 in Amerika, de la Beche und Playfair 1848 in England, Hartig 1857 und 1858 in Sachsen, Brix in Berlin, Sauerwein 1862 in Hannover und zuletzt auf den Werften der Kaiserlichen Marine zu Danzig und Wilhelmshaven.

Mit Zugrundelegung der aus diesen Versuchen gewonnenen Erfahrungen soll nachstehend das hierbei zu befolgende Verfahren kurz beschrieben werden [1]).

Zunächst ist mit besonderer Sorgfalt darauf zu achten, dass der zum Versuch verwendete Brennstoff auch eine richtige Durchschnittsprobe repräsentire. Es lässt sich zu diesem Zwecke keine allgemein gültige Vorschrift ertheilen; bei Steinkohlen wird es in den meisten Fällen genügen, von einer grösseren Partie — etwa einem Waggon —, jede Auswahl von Stücken vermeidend, durch wiederholte Umschaufelung und Theilung die zum Versuch bestimmte Menge zu entnehmen, welche dann durch mehrtägiges Ausbreiten in einem trockenen Raume und wiederholtes Umschaufeln lufttrocken zu machen ist.

Es ist auch bei Kohlen keineswegs gleichgültig, ob dieselben in Stücken oder in Form von Grus zur Verwendung kommen. In letzterem Falle ist nämlich der Effect stets niedriger, weil dabei leichter ein Theil durch die Rostfugen fallend sich der Verbrennung entzieht, weil die Verbrennung mehr als bei Stückkohlen durch Zusammenbacken und Verhinderung des Luftzutritts gehemmt ist und endlich weil das Kohlen-

[1]) Es ist vorausgesetzt, dass bei diesen Versuchen das Wasser aus einem offenen Kessel verdampfe. Gestatten indessen die Verhältnisse die Ausserbetriebsetzung eines Kessels nicht, so kann man auch wohl die Maschine arbeiten lassen, was indessen wegen der hierdurch bedingten anderweitigen Einrichtung der Speisungsvorrichtungen weniger einfach und sicher ist. Auch in solchem Falle ist anzurathen, nicht die Arbeitsleistung sondern das verdampfte Wasser zu messen und nur die dem Druck entsprechende höhere Temperatur der Dämpfe in Rechnung zu ziehen.

klein meist verhältnissmässig reicher an erdigen Beimengungen ist al die Stückkohle.

Bei den weiter unten aufgeführten Beispielen ist diese Verschieden heit ersichtlich und es sind bei allen jenen Versuchen, wo nicht da Gegentheil besonders angegeben, nur Stückkohlen von Nuss- bis Faust grösse verwendet.

In der Nähe des Dampfkessels sind zum Speisen desselben zwe hölzerne oder eiserne Wasserbehälter mit Wasserstandsglas und, durch Einfüllen abgewogener Wassermengen bei bestimmten Temperaturen an gefertigten, Scalen in solcher Höhe anzubringen, dass das Wasser au ihnen durch freien Fall in den Kessel gelangt. Durch Hähne ist di Communication in der Weise zu vermitteln, dass abwechselnd aus der einen Behälter der Kessel gespeist wird, während man den andere frisch füllt. Um nun zur Vereinfachung bei der Berechnung der Resul tate die vom Wasser im Kessel, vom Kessel selbst, von der Mauerung et aufgenommene Wärme völlig ausser Acht lassen zu können, wird de Kessel vor Anfang des eigentlichen Versuchs angeheizt und der Versuc selbst erst dann begonnen, wenn das Wasser im Kessel die Temperatu von 100° erreicht hat, was sich ohne Thermometer an dem Entweiche des Dampfes aus dem Dampfabzugrohre erkennen lässt. Die dann noc auf dem Rost befindlichen glühenden Kohlen lässt man nun so wei niederbrennen, dass der Rest gerade noch zum Anzünden des demnächs aufzuwerfenden Versuchsmaterials hinreicht, giebt nun von diesem – das vorher in vollkommen lufttrockenem Zustande abgewogen — eine entsprechenden Theil auf den Rost; von diesem Moment an beginn der eigentliche Versuch. Es ist nun zunächst der eigentliche Wasser stand im Kessel und in den Speisewasserbehältern, sowie die Temperatu des Speisewassers zu notiren, was man von Zeit zu Zeit, namentlich vo jeder Speisung des Kessels, wiederholt. Das Feuer wird mit dem Ver suchsmaterial in einer der Beschaffenheit desselben angepassten Weis unterhalten, bis der letzte Satz der zu dem Versuch abgewogenen Meng (etwa 1500 bis 2000 kg) aufgegeben ist. Diesen lässt man dann wiede so weit niederbrennen, bis der Rest dem vom Anheizen herrührende Rest glühender Kohlen möglichst gleich ist, dieser Moment bildet de Schluss des Versuchs.

Die Speisung des Kessels ist gegen das Ende mit Vorsicht so z leiten, dass der Wasserstand in demselben beim Schluss des Versuch dem bei Anfang desselben beobachteten völlig gleich ist, womit man d Berücksichtigung des Kesselinhaltes bei der Berechnung gänzlich un gehen kann und dann nur Menge und Temperatur des zugelassene Speisewassers in Rechnung zu ziehen hat.

Bei der Berechnung des Heizeffectes, d. i. der Wassermenge v 0°, die durch ein Gewichtstheil des Versuchsmaterials in Dampf von 10 verwandelt ist, verfährt man wie folgt: Zunächst werden die Not rungen von den Scalen der Speisewasserbehälter auf die Temperat

orrigirt, bei der dieselben angefertigt sind (von welcher Correctur man dessen, wo es nicht auf grösste Genauigkeit ankommt, ganz absehen kann), dann wird die verdampfte Wassermenge auf 0° reducirt, dann das Gewicht des Wassers von 0° berechnet, dessen Verdampfung dieselbe Wärmemenge erfordert haben würde, wie das verdampfte Wasser bei der beobachteten Temperatur, wozu man sich der Formel $V = \frac{v\,637 - vt}{637}$ bedient.

Es ist bei dieser Berechnung auf die Temperatur und Zusammensetzung der abziehenden Verbrennungsgase keine Rücksicht genommen, wiewohl mit denselben, wie schon oben erwähnt, grosse Wärmemengen ungenutzt entweichen, oder wenigstens nur zur Hervorbringung des Zuges, nicht zur Wasserverdampfung nutzbringend sind. Da aber diese Verluste bei gleichem Heizmaterial — geschickte Behandlung des Feuers durch den Heizer, worauf allerdings viel ankommt, vorausgesetzt — auch bei verschiedenen Brennstoffen nur geringen Schwankungen unterworfen sind, so können sie hier unberücksichtigt bleiben, ohne dass der Zweck der Versuche, den wirklich erreichbaren Verdampfungseffect eines Brennstoffs zu finden, dadurch beeinträchtigt würde. Nur in dem Falle, wo eine wissenschaftlich genaue Untersuchung der absoluten Heizkraft eines Brennstoffs bezweckt wird, oder wo es sich zugleich um Prüfung eines Heizapparates handelt, wird die Untersuchung der Verbrennungsgase erforderlich, und es kann hierzu der Winkler'sche Gasanalysenapparat (Dingler's polyt. Journ. Bd. 219, S. 20 u. f.), noch mehr aber die in neuerer Zeit in Gebrauch gekommene Bunte'sche Gasbürette empfohlen werden.

Die genauesten und besten Untersuchungen dieser Art von Brennmaterialprüfung, die es bis jetzt giebt, werden in der Heizversuchsstation München ausgeführt (vergl. Bunte, über Heizversuche, Bayer. Ind.- und Gewerbebl., 1879, Heft 2).

Beispiel. Es wurden in einem Dampfkessel auf der Werft zu Wilhelmshaven in vorbeschriebener Weise 13760,5 oder nach Reduction dieser von den Scalen abgelesenen Mengen auf die Temperatur, bei der die Scalen angefertigt waren, 13759 kg Wasser von durchschnittlich 16,2° C. verdampft, und wurden hierzu 1626 kg Steinkohlen von der Zeche Ringeltaube bei Witten verbraucht. Zur Reduction dieser Wassermenge auf 0° setzen wir

$$V = \frac{v\,637 - vt}{637} = \frac{13759 \,.\, 637 - 13759 \,.\, 16{,}2}{637} = 13409.$$

Es sind also mit 1626 kg von benannter Kohlensorte 13409 Ctr., oder mit 1 kg Kohle 8,246 Ctr. Wasser von 0° verdampft.

Zum Vergleiche sei hier erwähnt, dass nach Versuchen mit demselben Dampfkessel verdampfen:

1 kg Kohlen von der Zeche Shamrock in Westfalen 8,555 kg Wasser
1 „ Kohlen von der Zeche Constantin d. Grosse in W. 8,489 „ „

1 kg	Kohlen von der Zeche Vollmond in Westfalen	8,209	kg	Wasser
1 „	magere Kohlen von der Zeche Alstaden in W.	7,030	„	„
1 „	magere Kohlen vom Piesberg bei Osnabrück .	7,057	„	„
1 „	von einer bestrenommirten engl. Kohlensorte (*Nixons navigation*)	8,412	„	„
1 „	Kohlen von Newcastle	7,367	„	„
1 „	Kohlen aus Schottland	6,945	„	„
1 „	Kohlen von der Zeche Franziska bei Witten .	8,402	„	„
1 „	Kohlen von derselb. Zeche mit $^1/_3$ Grus vermischt	7,802	„	„

Zur Bestimmung der unverbrannten Rückstände des Brennmaterials werden nach dem Erkalten die auf dem Rost und im Aschenfalle vorhandenen Schlacken- und Aschentheile — die sogenannte „praktische Asche“ — gesammelt, gewogen und procentisch berechnet. Eine besondere Ausscheidung und Bestimmung der in dieser Masse noch enthaltenen unverbrannten Kohlenstückchen ist selten von Interesse. Doch darf man nicht verabsäumen, hierbei das zum Anheizen verbrauchte Brennmaterial zu berücksichtigen.

Was die Beschaffenheit der Asche anbelangt, so kommt hier hauptsächlich nur der Grad ihrer Schmelzbarkeit in Betracht. Bei den besseren Steinkohlensorten sintert die Asche leicht zusammen und bildet Schlacken, welche leicht vom Roste abzuziehen sind. Ist die Asche aber leichtflüssiger — wie es oft bei den viel Schwefelkies enthaltenden Kohlen der Fall ist — so verstopft sie die Rostfugen und greift die Roststäbe stark an.

Anhang. Festigkeit (Cohäsion) des Brennstoffs. Zur Bestimmung derselben dient allgemein ein Cylinder von Eisenblech, 1 m lang und 0,8 m im Durchmesser mit einem Schieber zum Einbringen der Kohlen, im Inneren mit drei radialen Wänden von 0,15 m Höhe und an den Stirnflächen mit Zapfen und Kurbeln versehen. Dieser Cylinder wird mit Kohlen in Stücken von $^1/_4$ bis $^1/_2$ kg Gewicht gefüllt, fünfzigmal langsam mittelst der Kurbeln umgedreht, dann werden die Kohlen wieder herausgenommen und über ein, unter 40° geneigtes, Sieb mit 30 mm im Quadrat grossen Maschen geworfen. Das Gewicht der hierbei nicht durch die Maschen fallenden Kohlenstücke giebt dann in Procenten der angewandten Kohlenmenge die Ziffer für die Cohäsion. In solcher Weise fand man z. B. die Cohäsion der Kohlen von Newcastle zu 77,3, der vom Piesberg zu 73,6, der von Nixons navigation zu 48,8, der von Zeche Vollmond zu 42,2, der von westfälischen Gaskohlen zu 61 bis 71.

IV.

Pyrometrie.

Uebersicht. Pyrometrie ist die Messung hoher Temperaturen, insbesondere solcher, die sich mit dem Quecksilberthermometer nicht mehr messen lassen. Aus praktischen Gründen empfiehlt es sich, neben den eigentlichen pyrometrischen Methoden und Apparaten auch diejenigen Anwendungen des Quecksilberthermometers mit abzuhandeln, welche besondere, bei Messung niedrigerer Wärmegrade entbehrliche Vorsichtsmaassregeln erfordern.

Zur Zeit werden zuverlässige Messungen hoher Temperaturen in der technischen Praxis noch verhältnissmässig selten ausgeführt; in den meisten Fällen benutzt man, wo es auf Einhaltung gewisser Temperaturen ankommt, mehr oder weniger zuverlässige, durch die Erfahrung gegebene Merkmale oder Handgriffe. Wenn aber solche auch für manche Zwecke ausreichen, so ist doch für viele Fälle eine wirkliche Kenntniss der Temperaturen erwünscht und zweifellos müsste eine ausgedehntere Beobachtung und Berücksichtigung der Temperatur für viele technische Processe von grossem Vortheil sein. Vorliegender Abschnitt dieses Werkes möchte durch Aufzählung der praktisch anwendbaren pyrometrischen Methoden zu solcher allgemeinerer Anwendung derselben Veranlassung geben.

Angewendet oder vorgeschlagen hat man zur Messung hoher Temperaturen:

1. die Ausdehnung starrer Körper,
2. die Ausdehnung von Flüssigkeiten,
3. die Ausdehnung der Luft oder anderer Gase,
4. die Druckänderung abgesperrter Gase,
5. die Verschiedenheit der Schmelzpunkte verschiedener Legirungen,
6. die Uebertragung der Wärme auf thermometerartige Vorrichtungen durch Strahlung oder Leitung,
7. die Erwärmung, welche kalte Körper erleiden durch das Hinzubringen von Körpern, welche auf die zu messende Temperatur erhitzt worden sind (calorimetrische Temperaturbestimmung),

8. das Schwinden thoniger Körper beim Erhitzen (Wedgwood's Pyrometer),
9. die Aenderung der Schallfortpflanzungsgeschwindigkeit (akustische Pyrometer),
10. die Helligkeit oder Farbe des von glühenden Körpern ausgestrahlten Lichtes (optische Pyrometer),
11. die Thermoelektricität,
12. die Aenderung des elektrischen Leitungswiderstandes,
13. die Dissociation (Lamy's Marmorpyrometer).

Mit Rücksicht auf den Zweck dieses Werkes muss von einer detaillirten Besprechung aller der zahlreichen Pyrometer abgesehen werden, welche wegen ihrer Unzuverlässigkeit unbrauchbar sind, und ebenso muss der Nachweis unterbleiben, dass und warum diese Instrumente unzuverlässig sind; es mag genügen, auf die Arbeiten Fischer's [1]) und des Verfassers [2]) hinzuweisen, welche solche Nachweise geben. Die grösste Zahl der überhaupt construirten Pyrometer verwendet die verschieden starke Ausdehnung, welche zwei verschiedene starre Körper, gewöhnlich zwei Metalle, durch die Wärme erleiden; alle starren Körper zeigen aber, wenn sie nach starker Erhitzung wieder abgekühlt werden, bleibende Veränderungen ihrer Dimensionen und diese Veränderungen gehen bei wiederholtem Erhitzen immer weiter, deshalb sind alle diese Pyrometer zu verwerfen. Einigermaassen brauchbar soll nach Fischer das Graphitpyrometer von Steinle und Hartung sein, das deshalb weiter unten näher beschrieben wird.

Von den auf der Ausdehnung flüssiger Körper beruhenden Vorrichtungen zur Temperaturmessung verdient nur das Quecksilberthermometer hier Berücksichtigung; Thermometer mit geschmolzenen Metallen oder Legirungen für höhere Temperaturen sind zwar in Vorschlag gekommen, aber ganz untauglich.

Die Volumen- oder Druckzunahme luftförmiger Körper beim Erwärmen ermöglicht die weitaus genaueste Messung hoher Wärmegrade; der zu solchen Messungen dienende Apparat, das Lufthermometer [3]), ist aber so complicirt, so wenig transportabel und so schwierig zu behandeln, dass genaue luftthermometrische Bestimmungen selbst in den für wissenschaftliche Zwecke eingerichteten Laboratorien zu den Seltenheiten ge-

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. 1877, Bd. 225, S. 272 u. 463. — 1878, Bd. 230, S. 319.

[2]) Programm der k. h. Gewerbeschule zu Chemnitz 1873; im Auszuge in Dingler's polyt. Journ. 1873. Bd. 193, S. 516 und in Poggendorff's Annalen 1873, Bd. 149, S. 186.

[3]) Genaue Angaben über Lufthermometer für hohe Temperaturen finden sich in der Arbeit des Verfassers im Osterprogramm der Chemnitzer Gewerbeschule 1873 und in Poggendorff's Annalen Bd. 149, S. 188, sowie in der Untersuchung von Erhard und Schertel über die Schmelzpunkte der Prinsep'schen Legirungen im Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen auf das Jahr 1879.

hören. Man hat zwar vielfach versucht, handlichere Formen des Luftthermometers zu construiren; dies kann aber nur auf Kosten der Genauigkeit und Zuverlässigkeit geschehen. Lufthermometer mit metallenen Gefässen lassen sich nur unterhalb der Glühhitze verwenden, weil bei höheren Temperaturen die Metalle beträchtliche Diffusion zwischen dem Inhalte des Gefässes und der Umgebung zeigen; für annähernde Messungen unterhalb der Glühhitze dürfte aber das ungleich bequemere Graphitpyrometer einem Luftthermometer entschieden vorzuziehen sein. Die in der Glühhitze allein verwendbaren Porcellangefässe sind sehr zerbrechlich und werden auch bei den subtilsten Laboratoriumversuchen in der Regel nach wenigen Messungen undicht; für technische Zwecke sind sie schlechterdings unbrauchbar. Aus diesen Gründen soll die genauere Betrachtung des Luftthermometers hier unterbleiben.

Die Beobachtung des Schmelzens verschieden zusammengesetzter Legirungen ist vielseitig zu Temperaturbestimmungen empfohlen worden, aber erst in neuester Zeit haben die Untersuchungen von Erhard und Schertel (siehe weiter unten) wirklich zuverlässige Werthe für die Schmelzpunkte geliefert und so diese Methode wirklich brauchbar gemacht.

Eine Herabminderung der zu messenden Hitze bis zu einem durch das Quecksilberthermometer messbaren Grade mit Hülfe der Wärmeleitung oder -Strahlung liefert in keiner Weise vergleichbare Resultate.

Die calorimetrische Methode ist zur Zeit eine der für technische Zwecke empfehlenswerthesten und wird deshalb ausführlich behandelt werden.

Die Volumenverminderung (das Schwinden) thoniger Körper kann bei niedrigerer Temperatur in längerer Zeit eben so stark auftreten, als bei höherer Temperatur in kürzerer Zeit; überdies ist sie ganz von der Natur der angewandten Masse abhängig, also für Wärmemessungen ganz unbrauchbar.

Die akustischen Pyrometer sind, wenn sie auch bei richtiger Anwendung vielleicht richtige Resultate geben können, für die Praxis keinesfalls anwendbar und die optischen Methoden der Temperaturmessung sind theils zu complicirt für praktischen Gebrauch, theils ganz unzuverlässig wegen des Einflusses, den die Helligkeit des Beobachtungsraumes äussert.

Die thermoelektrischen Pyrometer geben nicht nur unter einander ganz verschiedene Resultate, sondern auch an einem und demselben Instrumente dieser Art zeigen sich bei fortgesetztem Gebrauche so starke Aenderungen, dass an eine wirkliche Verwendung nicht zu denken ist.

Das auf der Aenderung des elektrischen Leitungswiderstandes beruhende Siemens'sche Pyrometer (siehe unten) giebt recht gute Resultate.

Die Voraussetzungen über den Dissociationsvorgang, auf welche

Lamy die Construction seines Kalkpyrometers gegründet hat, sind gänzlich falsche, so dass dieses Instrument durchaus unbrauchbar erscheint.

Die Untersuchung selbst. Das Graphitpyrometer von Steinle und Hartung[1]. Fig. 3 zeigt eine Form dieses Pyrometers, das je nach den speciellen Anforderungen, welche die Verwendung desselben bedingt, in verschiedener Gestalt ausgeführt wird.

Fig. 3.

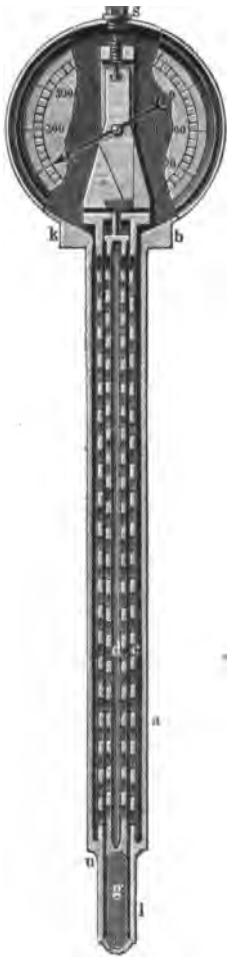


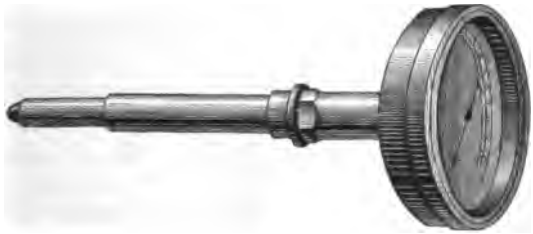
Fig. 4.

Das Schutzrohr *a* trägt mittels des Ansatzes *k* die Büchse *b*, welche das Zeigerwerk umschliesst und die Scala enthält. Concentrisch im Schutzrohre *a* liegen die siebartig durchlöcherten Röhren *c* und *d*, von welchen die erstere unten mit *a* fest verbunden ist und einen undurchlöcherten Fortsatz trägt, oben aber in dem Ansatz *k* derartig geführt ist, dass ohne Schlottern, aber auch ohne Klemmung eine geringe gegenseitige Verschiebung der oberen Enden von *a* und *c* stattfinden kann; diese Beweglichkeit ist nöthig, weil beim Gebrauche des Instrumentes diese beiden Röhren verschiedene Temperatur annehmen und sich deshalb verschieden stark ausdehnen. Der untere, undurchlöcherte Fortsatz *l* des Rohres *c* enthält den Graphitstab *g*, auf welchen sich das innerste Rohr *d* stützt. Bei einer Erwärmung des unteren Theiles dehnt sich *l* merklich aus, während der Graphitstab keine erhebliche Längenausdehnung zeigt, dem entsprechend sinkt die Röhre *d* gegen *c* ein wenig abwärts. Auf dem oberen Ende von *d* liegt der kurze Arm eines Winkelhebels, dessen Drehpunkt, wie das ganze übrige Zeigerwerk auf einer mit dem Rohre *c* fest verbundenen Platte angebracht ist. Durch

[1]) Maschinen- und Armaturenfabrik in Quedlinburg.

eine feine Nickelkette wird die Bewegung des längeren Hebelarms auf die Achse des Zeigers übertragen; eine feine mit dieser Achse verbundene Spiralfeder verhindert ein todtes Spiel des Zeigerwerks. Die einander eng umschliessenden Röhren *c* und *d* nehmen immer sehr nahe gleiche Temperatur an, erleiden also gleiche Ausdehnung und geben deshalb zu keiner Bewegung des Zeigerwerkes Anlass, nur die Ausdehnung des Stückes *l* gegenüber dem Graphitstab *g* bewirkt die Drehung des Zeigers; es braucht also nur der Theil *l* der Einwirkung der zu messenden Temperatur ausgesetzt zu werden. Damit das Werk *l* nicht durch die Hitze leidet, sind entweder die Röhren *a*, *c* und *d* so lang, dass keine erhebliche Erwärmung desselben stattfindet, oder es ist, wie in Fig. 4, der obere Theil von *a* umschlossen von einem Mantel mit zwei Ansatzröhren zum Durchleiten eines anhaltenden Stromes von Kühlwasser. Soll

Fig. 5.

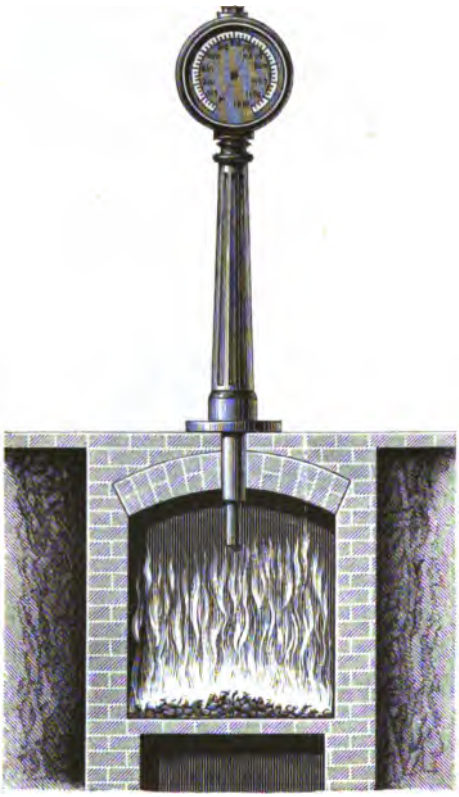


das Pyrometer in horizontaler Lage verwendet werden, so erhält das Zeigerwerk eine etwas andere Anordnung derart, dass die Achse des Zeigers in die Verlängerung des Röhrenstücks zu liegen kommt und die Dose mit der Scala wieder vertical steht, wie aus Fig. 5 ersichtlich.

Wenn das Instrument nur von Zeit zu Zeit in einen Feuerraum eingeführt werden soll, so wird in dem diesen umschliessenden Mauerwerk eine Oeffnung angebracht, die weit genug ist, um das Instrument durchstecken zu können und die während des Nichtgebrauchs durch einen passenden Stopfen oder Deckel von Chamottemasse, Eisen oder dergleichen verschlossen werden kann. Für dauernden Gebrauch kann das Instrument derart im Feuerraume eingemauert werden, dass die Flamme den empfindlichen Theil desselben umspült; dabei empfiehlt es sich, durch eine hohle Verticalsäule (Fig. 6 a. f. S.) für eine genügende Entfernung des Zeigerwerks vom Feuerraume zu sorgen. Ist die zu messende Temperatur so hoch, dass der empfindliche Theil des Instrumentes glühend wird, so findet natürlich eine verhältnissmässig rasche Abnutzung, vorzugsweise durch Oxydation des eisernen Rohres *l* statt; deshalb empfehlen die Verfertiger, das Instrument der directen Einwirkung des hochgradigen Feuers nicht dauernd auszusetzen, sondern es in den Fällen, in denen eine fortdauernde Beobachtung sehr hoher Temperaturen

erforderlich ist, in einem Nebenraume zu placiren, dessen Temperatur zwar nach der des eigentlichen Feuerraumes sich richtet, aber niedriger ist; entweder in einer seitwärts an die Feuerung angebauten Nische, Fig. 7, oder in einem starkwandigen, eisernen Schutzgehäuse, Fig. 8.

Fig. 6.



Setzt man bei möglichst gleichmässig gehaltenem Feuer das Pyrometer einmal unmittelbar in den Feuerraum und dann in die Nische oder das Gehäuse, so wird man einigermaassen erfahren, welche Temperaturen des wirklichen Feuers denen in dem Nebenraume entsprechen; besser würde es noch sein, das eine Pyrometer im Schutzraume dauernd zu belassen, ein zweites aber von Zeit zu Zeit einmal in den eigentlichen Feuerraum zu bringen und zu beobachten, welche Feuertemperaturen den niedrigeren, im Nebenraume abgelesenen entsprechen. Für die in der technischen Praxis nicht seltenen Fälle, in denen es gar nicht auf die Kenntniss der wahren Temperatur ankommt, sondern nur darauf, zu erkennen, ob man eine gewisse, für den vorliegenden Zweck einmal als passend erprobte Temperatur wieder erreicht hat, oder nicht, wird sogar die blosse Beobachtung der Temperatur des Nebenraumes ohne Vergleich mit der wahren Temperatur von Nutzen sein. Freilich darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass die Temperatur des Nebenraumes nur ganz annähernd ein Bild von der des eigentlichen Feuerraumes giebt; die Aenderungen erfolgen im Nebenraume langsamer, so dass die Angaben des Pyrometers bei steigender Temperatur verhältnissmässig etwas zu niedrig, bei sinkender Temperatur etwas zu hoch sein werden. Aber selbst bei anhaltend gleicher Hitze wird nicht immer die gleiche Temperatur des Nebenraumes genau der

gleichen Temperatur des Feuerraumes entsprechen, weil Abnutzung des Mauerwerkes oder des Schutzgehäuses, veränderliche Richtung und Stärke des Zuges und Aenderungen in der Abkühlung nach aussen auf das Verhältniss der beiden Temperaturen einwirken.

Fig. 7.

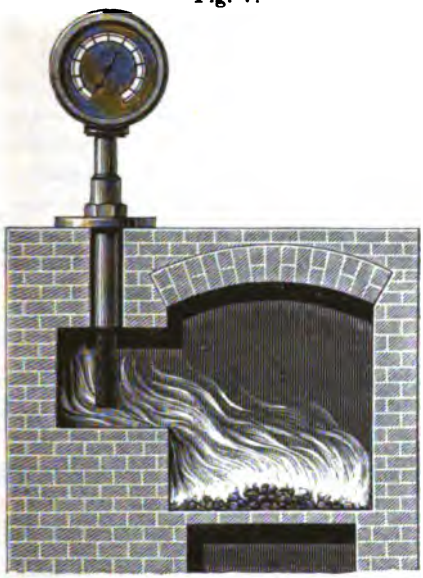
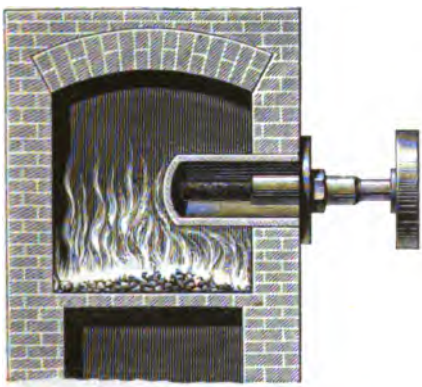


Fig. 8.



Fischer[1]) hat das Graphitpyrometer geprüft und gefunden, dass es bis zu etwa 450° C. ziemlich genau richtige Angaben liefert; für diejenigen Zwecke, bei denen es keiner höheren Temperatur ausgesetzt zu werden braucht, wird es ohne allen Zweifel empfohlen werden dürfen. Nach einer raschen Abkühlung zeigt es allerdings ganz erhebliche Fehler, die aber nach einiger Zeit, etwa nach einigen Stunden, zum Theil wieder verschwinden; jedenfalls hat man rasche Abkühlung nach Möglichkeit zu vermeiden. Ist das Instrument unrichtig geworden, so lässt es sich wieder justiren mit Hülfe eines beigegebenen Schlüssels, dessen eines Ende einen Schraubenzieher bildet, während das andere die Form eines Uhrschlüssels hat. Mittels des Schraubenzieherendes löst man eine Verschlussschraube *s* (Fig. 3), steckt das andere Ende in die dadurch freigewordene Oeffnung und führt durch Drehung den Zeiger in die richtige, der herrschenden Temperatur entsprechende Stellung zurück. Die Verfertiger empfehlen, die Justirung vorzunehmen, während sich der empfindliche

[1]) Dingler's polyt. Journ. 1878, Bd. 230, S. 321 bis 324.

Theil des Instrumentes in lebhaft siedendem Wasser befindet; der Zeiger muss dabei natürlich auf 100° C. gestellt werden.

In höheren Temperaturen ist das Graphitpyrometer weniger genau; das von Fischer untersuchte Exemplar zeigte bei einer wahren Temperatur von etwa 600° um circa 100° zu hoch, also etwa 700°. Auch ist durchaus nicht zu bezweifeln, dass bei dauernder Erwärmung bis zur Glühhitze fortgesetzte Aenderungen in den Dimensionen des Eisenrohrs *l* (Fig. 3) eintreten müssen, welche ein öfter wiederholtes Justiren bei einer bekannten Temperatur erforderlich machen. Trotz dieser mancherlei Mängel wird das Graphitpyrometer von Fischer für technische Zwecke lebhaft empfohlen, weil es sehr leicht zu handhaben ist und eine unmittelbare Ablesung der Temperatur gestattet, so dass auch ein gewöhnlicher Arbeiter sich nach demselben richten kann. Die Preise der Graphitpyrometer schwanken je nach der Grösse und Ausstattung von 70 bis 105 Mark.

Das Quecksilberthermometer für Messung hoher Temperaturen. Obgleich die Verwendbarkeit des Quecksilberthermometers durch den verhältnissmässig niedrigen Siedepunkt des Quecksilbers begrenzt ist, kann dasselbe in vielen Fällen doch mit Vortheil benutzt werden, in denen es noch nicht häufig wirklich gebraucht wird, insbesondere zur Untersuchung abziehender Schornsteingase, welche vielfach einen brauchbaren Anhalt zur Beurtheilung der Wärmeausnutzung in einer Feuerungsanlage darbietet. Es sollte z. B. bei keiner Dampfkesselfeuerung die Temperatur der Feuerluft im Fuchs eine so hohe sein, dass sie nicht mit dem Quecksilberthermometer zu messen wäre.

Bevor man aber ein Quecksilberthermometer anwendet, hat man sich jedenfalls zu überzeugen, dass die Temperatur keine für dasselbe gefährliche Höhe erreicht. Ein Stückchen Blei, am einfachsten ein ringförmiger Abschnitt von einem Bleirohre, in Ermangelung eines solchen ein durchbohrtes Stück Bleiblech oder ein anderes flach geschlagenes und mit einem Loche versehenes Bleistück wird in den Raum, dessen Temperatur gemessen werden soll, eingeführt und einige Minuten darin gelassen; wenn dasselbe nicht schmilzt, so ist die Temperatur für das Quecksilberthermometer nicht zu hoch. Führt eine Oeffnung senkrecht von oben in den Raum, so senkt man das Bleistück mittels eines Drahtes ein; ist eine horizontale oder schräge Oeffnung vorhanden, so bindet man das Blei mit Hülfe von etwas Draht an einen dünnen Eisenstab und schiebt es mit diesem durch die Oeffnung. Natürlich muss man die Länge des Drahtes oder Stabes so bemessen, dass das Bleistück wirklich an die Stelle kommt, deren Temperatur untersucht werden soll; die Oeffnung verstopft man, während sich der Draht oder Stab darin befindet, um ein Eindringen von kalter Luft zu verhindern, mit Putzfäden oder mit Lehm.

Die gewöhnlichen Thermometer von 2 bis 4 Decimeter Länge, wie sie in Laboratorien gebraucht werden, lassen sich für Beobachtungen an Feuerungsanlagen selten unmittelbar verwenden, weil es sich dabei meist um Messungen in Räumen handelt, die von dickem Mauerwerk umschlossen sind. Man muss sich deshalb entweder besonders langer Thermometer bedienen, die eigens für die vorliegenden Verhältnisse nach Maass angefertigt werden, oder man muss einen geeigneten Hülfskörper die zu messende Temperatur annehmen lassen, ihn dann rasch aus dem Untersuchungsraume herausziehen und mit einem gewöhnlichen Thermometer prüfen.

Die unmittelbare Anwendung genügend langer Thermometer hat den Vorzug, dass sie eine fortdauernde Ablesung der Temperatur gestattet und auch kleine Temperaturschwankungen rasch angiebt; die wegen ihrer Länge kostspieligen Thermometer werden aber bei nicht ganz sorgsamer Behandlung leicht zerbrochen oder durch zu rasche Erwärmung zersprengt oder sie können, wenn sie dauernd am Beobachtungsorte befestigt sind, durch den Druck des Quecksilberdampfes gesprengt werden, wenn die Temperatur einmal eine ungewöhnliche Höhe erreicht. Jedenfalls müssen solche Thermometer eine genügend feste Schutzhülle erhalten; sie werden in ein Rohr von Eisen oder Messing so gefasst, dass nur der Theil mit der Scala sichtbar ist; am besten erhält das Schutzrohr auf die Länge der Scala zwei einander gegenüberliegende, genügend breite Längsschlitze, durch deren einen man auf die Scala sieht, während durch den anderen das für die Beleuchtung der (durchscheinenden Milchglas-) Scala erforderliche Licht einfallen kann. Das Thermometer darf mit dem Schutzrohre nur an einer Stelle (wo möglich am oberen Ende) fest verbunden werden, weil anderenfalls die ungleiche Ausdehnung von Metall und Glas ein Zerbrechen des Glases veranlassen würde; durch etwas zwischengestopften Asbest lässt sich verhindern, dass der untere, nicht befestigte Theil des Thermometers in der Hülle klappert.

Das Quecksilbergefäss kann ganz aus dem Schutzrohre vorragen, wenn es sich um sehr empfindliche Messungen handelt; dann erfordert das Instrument aber die sorgsamste Behandlung, damit es nicht durch Anstossen zerbrochen wird oder durch raschen Temperaturwechsel zerspringt.

Soll das Gefäss besser gegen das Zerbrechen geschützt sein, aber kleine Temperaturänderungen noch rasch angeben, so schliesst man es mit in das Schutzrohr ein, macht aber den das Gefäss umgebenden Theil des letzteren siebartig durchlöchert; bei dieser Form der Fassung hat man immer noch einige Vorsicht nöthig, um ein Springen des Glases durch sehr raschen Temperaturwechsel zu verhüten; die Durchbohrungen müssen unter Anwendung eines Bürstchens von Zeit zu Zeit gereinigt werden, wenn sie sich beim Gebrauch durch Russ, Flugasche oder dergleichen verstopfen.

Hüllt man das Quecksilbergefäss ganz in das unten völlig geschlos-

sene Schutzrohr ein, so ist ein Springen auch bei plötzlichem bedeutenden Temperaturwechsel nicht zu befürchten, das Instrument büsst aber dadurch etwas von seiner Empfindlichkeit ein; es lässt kleine, rasche Schwankungen der Temperatur nicht mehr erkennen und zeigt bei steigender Temperatur etwas zu niedrig, bei fallender etwas zu hoch. Diese Uebelstände werden um so beträchtlicher, je dicker die Wandung des Schutzrohrs ist und je weiter sie von dem Quecksilbergefässe absteht; bei einem Thermometer, das in verticaler Stellung dauernd befestigt wird und ein eisernes Schutzrohr hat, kann man den Zwischenraum zwischen dem Gefässe und der Wand des Schutzrohres mit Quecksilber ausfüllen, das die Wärme von dem Schutzrohre auf das Thermometer gut überträgt.

Werden lange Thermometer in verticaler Stellung gebraucht, so können sie, wie die gewöhnlichen Thermometer, über dem Quecksilber einen luftleeren Raum haben, weil dann der Druck der langen Quecksilbersäule den fehlenden Luftdruck ersetzt und so eine Erniedrigung des Siedepunktes des Quecksilbers verhindert. Beträgt die Länge des Quecksilberfadens etwa $^3/_4$ m, so ist der Druck, den dieser bei senkrechter Stellung ausübt, gleich dem der Atmosphäre und es wird dann das Quecksilber im Gefässe auf 350° C. erwärmt werden können, ohne zu sieden und in Folge der Dampfentwickelung den Quecksilberfaden in die Höhe zu schleudern; ein Thermometer mit einem verticalen Faden von etwas über $1^1/_2$ m Länge verträgt sogar eine Erwärmung auf 400° C. ohne dass das Quecksilber siedet. Sollen die Thermometer in wenig geneigter oder horizontaler Stellung benutzt werden, so darf der Raum über dem Quecksilber nicht luftleer sein, weil dann schon eine mässige Erwärmung eine Bildung von Quecksilberdampf veranlassen und dadurch die Röhre des Thermometers ganz mit Quecksilber ausfüllen würde; es muss vielmehr der nicht vom Quecksilber erfüllte Theil des Rohres mit Luft oder besser noch (um eine Oxydation des Quecksilbers zu verhüten) mit reinem Stickstoffgas unter einem Druck von 1 bis 2 Atmosphären gefüllt sein; solche Thermometer müssen am Ende der Röhre eine Erweiterung von einigem Volumen haben, damit das Quecksilber im Rohre steigen kann ohne eine zu beträchtliche Steigerung des Drucks des eingeschlossenen Gases und dadurch ein Zerspringen des Thermometers zu bewirken.

Stellt man ein solches stickstoffgefülltes Thermometer mit langem Faden auf den Kopf, so kann es leicht geschehen, dass der Druck des Quecksilbers dieses trotz des entgegenwirkenden Gasdrucks in die Erweiterung des Rohres treibt; beim Wiederaufrichten bleibt dann in der Regel ein Theil des Quecksilbers in der Erweiterung und es tritt dafür Stickstoff in das Rohr oder er gelangt wohl gar bis in das Gefäss; dann ist das Thermometer nicht mehr zu gebrauchen. Solche Thermometer werden deshalb leicht beim Transport verdorben und man wird, wenn es die Beschaffenheit des Raumes, in dem die Messungen zu machen sind, irgend gestattet, luftleere Thermometer in verticaler Lage anwenden und

nur im Nothfalle zu horizontalen mit Stickstofffüllung seine Zuflucht nehmen.

Wo es nicht darauf ankommt, in jedem Augenblick eine Ablesung des Thermometers ohne Weiteres vornehmen zu können oder kleine, rasch verlaufende Temperaturschwankungen zu beobachten, bedient man sich mit Vortheil eines Hülfskörpers. Ein Stück Gusseisen oder Kupfer von der in Fig. 9 in halber Grösse dargestellten Form hat eine schräg eingebohrte Höhlung *h* und einen horizontal durchbohrten Knopf *k*. In der Wandung des Raumes, dessen Temperatur zu messen ist, wird eine Oeffnung von solcher Weite angebracht, dass der Hülfskörper bequem eingeführt werden kann. Lässt sich eine Oeffnung vertical von oben durchbrechen, so wird der Körper an einen Draht gehängt, dessen eines Ende durch die Durchbohrung von *k* gezogen ist, während das andere an dem die Oeffnung verschliessenden Deckel befestigt wird; natürlich muss die Länge des Drahtes so bemessen sein, dass der Hülfskörper an die gehörige Stelle kommt. Bei Neuanlagen lässt sich die Oeffnung zum Einführen des Körpers am besten durch Einmauerung eines Stückes Chamotterohr herstellen. Der aus Holz, Eisen oder Chamotte bestehende Deckel kann erforderlichenfalls durch eine dünne Lage von Putzfäden oder von Lehm gedichtet werden.

Fig. 9.

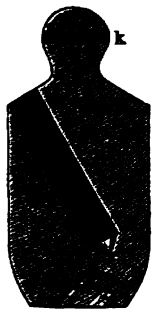
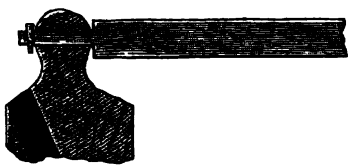


Fig. 10.



Kann man eine Oeffnung nur horizontal durchbrechen, so bedient man sich zur Einführung des Hülfskörpers eines etwa fingerdicken Eisenstabes, der am vorderen Ende einen dünneren Fortsatz hat, welcher durch die Durchbohrung des Knopfes *k* gesteckt wird, Fig. 10; ein Vorstecker verhindert das Herabgleiten des Hülfskörpers von dem Stabe. Die horizontale Oeffnung erhält man in Ziegelmauerwerk durch Aussparen eines kleinen Canals von rechteckigem Querschnitt oder durch Einmauern eines Chamotterohres, dessen Weite etwas grösser ist, als die Höhe des Hülfskörpers. Den Eisenstab kann man mit einem Querstück oder einem Ansatz versehen, bis zu welchem er in die Oeffnung eingeschoben werden muss, damit der Körper an die richtige Stelle gelangt; hinter dem Querstück oder Ansatz erhält der Stab einen hölzernen Griff zum bequemeren Anfassen. Zum Verschluss der Oeffnung dient entweder ein Deckel, der um ein an seinem oberen Rande angebrachtes Charnier drehbar ist, oder ein passender Stopfen; am unteren Theile muss der Deckel einen Ausschnitt, der Stopfen eine Rinne erhalten, damit der Verschluss auch stattfinden kann, während der Eisenstab eingelegt ist; Putzfäden

oder Lehm dienen zur Dichtung, wenn in dem zu untersuchenden Raume ein merkbar geringerer Luftdruck herrscht, als aussen, so dass ein Einsaugen kalter Luft zu befürchten ist (dies ist immer der Fall bei den gewöhnlichen Rauchcanälen der Feuerungen).

Man setzt den Hülfskörper, nachdem man die Höhlung *h* etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt hat, 10 bis 15 Minuten der Einwirkung der zu messenden Temperatur aus, zieht ihn dann rasch zurück, senkt ein zur Verhütung des Zerspringens etwas vorgewärmtes Thermometer gewöhnlicher Grösse ohne Zeitverlust auf den Boden der Höhlung *h* ein und beobachtet die Quecksilbersäule: war das Thermometer nicht ganz bis zur Temperatur des Hülfskörpers vorgewärmt, so steigt es anfangs und man liest ab, sobald das Steigen aufhört; war das Thermometer über die Temperatur des Hülfskörpers erwärmt, so fällt es anfangs sehr rasch und man liest ab, sobald es anfängt nur noch langsam zu fallen. Natürlich muss die Temperaturmessung immer etwas zu niedrig ausfallen, weil der Hülfskörper bei dem Herausziehen aus dem Wärmeraume etwas Wärme verliert; der Fehler ist aber nicht gross, wenn man rasch operirt. Ein eiserner Hülfskörper nimmt wegen seiner geringeren Wärmeleitungsfähigkeit und seiner grösseren specifischen Wärme die Temperatur des Wärmeraumes langsamer an, verliert sie aber aus den nämlichen Gründen auch langsamer, als ein Kupferkörper. Die zu benutzenden Thermometer sollen kleine, cylindrische Quecksilbergefässe, übergeschmolzene Glashülle und Milchglasscala haben und etwa 400 mm lang sein. Bei dieser Länge des Quecksilberfadens vertragen sie, weil sie in nahezu senkrechter Stellung angewendet werden, luftleer eine Erwärmung bis etwas über 300° C., ohne dass das Quecksilber siedet; will man Temperaturen bis zu 350° C. messen, so muss man Thermometer mit Stickstofffüllung anwenden. Der Transport solcher kurzer Thermometer mit Stickstofffüllung ist weniger bedenklich, als der von langen, weil der Druck des Gases mehr als genügend ist, dem Druck des kurzen Quecksilberfadens auch bei verkehrter Stellung des Thermometers zu widerstehen. Das Vorwärmen der Thermometer geschieht, indem man sie rasch durch eine Weingeistflamme oder über der Flamme eines Bunsenbrenners hin- und herbewegt; es empfiehlt sich, die Erwärmung nicht ganz, aber doch nahe bis zu der muthmaasslichen Temperatur zu treiben, weil das Aufhören des Steigens schärfer zu beobachten ist, als der Uebergang vom raschen zum langsamen Fallen. Das heiss aus dem Hülfskörper herausgezogene Thermometer hänge man so an einem Haken auf, dass der untere Theil frei schwebt; bei der Berührung mit einem kalten Körper kann es zerspringen. Bei einiger Vorsicht wird man nicht leicht ein derartiges Thermometer zerbrechen oder zersprengen und wenn ja eines verunglückt, so ist der Verlust nicht so erheblich, wie beim Zerbrechen eines langen Thermometers. Treten in dem zu untersuchenden Raume Russ oder Flugasche auf, oder bröckelt Schmutz von den Wandungen der Oeffnung ab, durch welche der Hülfskörper eingeführt wird, so überzeuge man

sich von Zeit zu Zeit, dass die Höhlung des Hülfskörpers nicht soviel dieser Verunreinigungen enthält, dass die Berührung des Thermometers mit dem Quecksilber in der Höhlung gestört wird.

Gute und preiswerthe Thermometer für die vorerwähnten Zwecke liefern unter Anderen William Haak in Neuhaus am Rennweg in Thüringen und Robert Götze [1]) in Leipzig; das Stück in gewöhnlicher Grösse kostet ohne Stickstofffüllung bei Haak etwa 6, bei Götze mit Stickstofffüllung etwa 9 Mark; lange Thermometer für directen Gebrauch haben natürlich einen höheren, je nach Grösse und Ausstattung sehr verschiedenen Preis.

Temperaturbestimmungen durch Schmelzpunktbeobachtungen. Bringt man in einen Raum, dessen Temperatur man zu erfahren wünscht, eine Reihe verschieden schwerflüssiger Substanzen, deren Schmelzpunkte sicher bekannt sind, und lässt sie so lange in dem Raume verweilen, dass sie sicher die Temperatur desselben annehmen, so ergeben die Schmelztemperaturen der schwerflüssigsten von den geschmolzenen und der leichtflüssigsten von den fest gebliebenen Substanzen in sehr einfacher Weise die Grenzen, zwischen welchen die Temperatur des Raumes liegt. Leider ist die Anwendbarkeit dieser einfachen Methode aus mehrfachen Gründen eine beschränkte. Die zu benutzenden Substanzen müssen leicht in genügender Reinheit zu beschaffen sein und dürfen sich beim Gebrauche nicht verändern, insonderheit keine Aenderung des Schmelzpunktes erfahren und die Unterschiede der einzelnen Schmelzpunkte dürfen nicht gar zu grosse sein.

Für Temperaturen von geringer Höhe kann man Zinn, Wismuth, Blei, Zink und Antimon benutzen; die Schmelzpunkte sind:

Zinn	230° C.
Wismuth . . .	256° „
Blei	330° „
Zink	360° „
Antimon . . .	432° „

Diese Körper sind im Handel von genügender Reinheit zu haben; sie oxydiren sich zwar leicht, man kann sie aber ihres nicht gar hohen Preises wegen leicht erneuern und auch durch Umschmelzen des verbrauchten Materials leicht das wieder verwendbare Metall von dem gebildeten Oxyde trennen. Legirungen dieser und anderer unedler Metalle lassen sich zwar in sehr verschiedenen Graden der Schmelzbarkeit herstellen, sind aber für Temperaturbestimmungen nicht zu verwenden, weil sie sämmtlich ihren Schmelzpunkt durch ungleich rasche Oxydation ihrer Einzelbestandtheile ändern und weil wenigstens viele von ihnen grosse Neigung zur Entmischung besitzen. Es fehlt deshalb an geeigneten Sub-

[1]) Albertstrasse 22.

stanzen zur Ermittelung von Temperaturen zwischen den Schmelzpunkten des Antimons und des Silbers (von 432° bis 954° C.). Für das Intervall vom Schmelzpunkte des Silbers bis zu dem des Platins (1775° C.) besitzen wir aber eine vortreffliche Reihe brauchbarer Substanzen in den von Prinsep vorgeschlagenen Legirungen des Goldes mit Silber und mit Platin. Früher konnten diese Prinsep'schen Legirungen nur dienen zur Wiedererkennung einer gewissen, aber ihrer Höhe nach unbekannten Temperatur oder zur Entscheidung, welche von zwei Temperaturen die höhere ist; in neuerer Zeit aber sind die wirklichen Schmelzpunkte dieser Legirungen von Erhard und Schertel[1]) durch genaue Untersuchung mit dem Porcellanluftthermometer ermittelt worden, so dass sie nun zu wirklichen Temperaturbestimmungen dienen können.

Die ermittelten Werthe sind folgende:

Gewichtsprocente		Schmelzpunkt	Gewichtsprocente		Schmelzpunkt
Silber	Gold		Gold	Platin	
		° C.			° C.
100	—	954	65	35	1285
80	20	975	60	40	1320
60	40	995	55	45	1350
40	60	1020	50	50	1385
20	80	1045	45	55	1420
—	100	1075	40	60	1460
			35	65	1495
Gold	Platin		30	70	1535
			25	75	1570
100	—	1075	20	80	1610
95	5	1100	15	85	1650
90	10	1130	10	90	1690
85	15	1160	5	95	1730
80	20	1190	0	100	1775
75	25	1220			
70	30	1255			

Die Temperaturen sind bis zu 1400° C. wirklich mit dem Luftthermometer gemessen worden; die höheren Werthe wurden durch graphische Interpolation unter Zuhülfenahme der von Violle ermittelten Schmelztemperatur des Platins bestimmt.

[1]) Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen auf das Jahr 1879.

Die oben erwähnten, leicht schmelzbaren Metalle wendet man am bequemsten in Form kleiner Ringe von etwa 1 cm Weite und 3 mm Dicke an, die man in einer nach Art einer Kugelform zangenförmig eingerichteten eisernen Form giesst. Man hängt die Ringe entweder an einen Draht, dessen unteres Ende man zu einer Oese biegt oder schiebt sie auf einen dünnen Eisenstab, der am Ende mit einem Querbolzen versehen ist, damit die Ringe nicht herunter gleiten können. Das Einsenken der Ringe am Drahte ist, wenn es die örtlichen Verhältnisse gestatten, dem Einschieben am Stabe vorzuziehen, weil der dünnere Draht rascher selbst warm wird und deshalb den Ringen weniger Wärme entzieht. Es ist nöthig, die der Einwirkung der Hitze ausgesetzten Ringe von Zeit zu Zeit etwas zu erschüttern, weil eine unter dem Einflusse der heissen Luft sich bildende Oxydhaut das Abtropfen des geschmolzenen Metalls erschweren kann; die Erschütterungen dürfen aber nur mässige sein, weil einige von den Metallen schon bei einer weit unter ihrem Schmelzpunkte liegenden Temperatur sehr zerbrechlich sind.

Will man die geschmolzenen Metalle nicht verloren geben, so muss man die Ringe einzeln in kleinen, nicht zu flachen Löffeln aus Schwarzblech der Einwirkung der Wärme aussetzen; auch dabei ist ein gelindes Schütteln nöthig, damit nicht die gebildete Oxydhaut die Ringform auch nach dem Schmelzen erhält. Die Anwendung der Löffel verlangsamt aber die Erwärmung der Ringe erheblich und dürfte sich höchstens bei Wismuth wegen des höheren Preises dieses Metalles empfehlen.

Die Metalle für die Prinsep'schen Legirungen müssen selbstverständlicherweise von gehöriger Reinheit sein; man darf dieselben also nur aus einer zuverlässigen Quelle beziehen, wenn man nicht in der Lage ist, sie selbst rein darstellen zu können. Für die Herstellung der verschiedenen Mischungsverhältnisse ist es am bequemsten, die Metalle zu Draht ziehen zu lassen (das Ziehen von reinem Gold und Silber ist wegen der geringen Festigkeit des Materials etwas schwieriger, als das der gewöhnlich verarbeiteten, legirten Metalle, gelingt aber bis zu einer Drahtdicke von $^1/_2$ mm recht gut). Von den Drähten werden Stücke von einiger Länge genau gemessen und gewogen; man kann dann leicht berechnen, welche Längen man abzuschneiden hat, um die verlangten Gewichte zu bekommen — ein unmittelbares Abwägen der einzelnen gebrauchten Gewichtsmengen ist mühsam und nur mit einer ganz feinen Wage ausführbar, weil man die einzelnen Legirungen nur in Quantitäten von $^1/_{10}$ bis $^1/_6$ g herstellt und verwendet; selbst dann, wenn man sich einen grösseren Vorrath davon herstellen will, empfiehlt es sich, die einzelnen Portionen einer und derselben Legirung getrennt aus ihren Bestandtheilen zusammen zu schmelzen, weil beim Schmelzen grösserer Mengen leicht Ungleichmässigkeiten in der Mischung auftreten.

Die zu einer Probe zu vereinigenden Metalle werden auf einer Kreideunterlage mit dem Löthrohr zusammengeschmolzen. Nur die Silbergoldlegirungen lassen sich vor dem gewöhnlichen Löthrohre gut durch-

schmelzen. Zur völligen Vereinigung der Platingoldlegirungen braucht man eine mit Sauerstoff gespeiste Flamme; man leitet entweder Sauerstoffgas anstatt der Luft in ein Gaslöthrohr oder bläst Sauerstoff durch ein gewöhnliches Löthrohr in die Flamme eines Gemenges von 2 Volumtheilen Aether und 1 Volumtheil absolutem Weingeist, das man in einer gewöhnlichen Weingeistlampe brennt. Die Sauerstoffflamme lässt man nur so lange einwirken, dass das schon vorher so viel als möglich vor dem gewöhnlichen Löthrohre zusammen geschmolzene Metallkorn eben durchschmilzt, dazu genügen wenige Secunden. Würde man die äusserst heisse Flamme zu lange einwirken lassen oder sich derselben gleich von vornherein zum Zusammenschmelzen der beiden Metalle bedienen, so könnte etwas von dem leichter flüchtigen Golde verdampfen und somit eine goldärmere Legirung entstehen, als man erreichen will.

Die geschmolzenen Metallkörner lässt man rasch erkalten und schlägt sie dann mit dem Hammer flach, damit eine deutliche Formveränderung eintritt, wenn sie beim Gebrauch wieder schmelzen. Erkalten bei der Benutzung zur Temperaturbestimmung die geschmolzenen Körner langsam oder bleiben sie längere Zeit einer Temperatur ausgesetzt, welche ihren Schmelzpunkt nicht erreicht, ihm aber nahe kommt, so findet ein Krystallinischwerden und eine mehr oder weniger weitgehende Entmischung der Legirung statt, welche bei den Platingoldlegirungen durch das Auftreten einer mehr gelblichen Farbe sich bemerklich macht; solche Körner muss man vor neuem Gebrauche umschmelzen. Es empfiehlt sich, die Metallstückchen jedesmal der Einwirkung der zu messenden Temperatur nur so lange auszusetzen, bis sie diese angenommen haben; bei längerem Verweilen in der Hitze kann das Krystallinischwerden der nicht zum Schmelzen kommenden Legirungen die Unterscheidung von den wirklich geschmolzenen erschweren.

Ist man sicher, dass in dem Raume, in welchem die Legirungen erhitzt werden, ein Ueberschuss von Sauerstoff herscht, so dass keinerlei Reduction stattfinden kann, so benutzt man als Unterlage für die Proben eine aus feuerfestem Thon und Quarz hergestellte Chamottemasse; in die ebene Oberfläche eines cylindrischen Stücks von solcher Masse bohrt man kleine Vertiefungen zur Aufnahme der Metallstückchen und bedeckt das Stück mit einem gewölbten Deckel aus gleicher Masse, wenn es gilt, etwaige Verunreinigungen von den Metallproben abzuhalten.

Bei der Einwirkung reducirender Feuergase überziehen sich die auf Chamotte liegenden Platingoldlegirungen mit einer dünnen Schlackenhaut und nehmen einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt an, wahrscheinlich durch Aufnahme von Silicium aus der Kieselsäure der Chamottemasse. Um diesen Uebelstand zu vermeiden muss man, wenn man nicht eines Ueberschusses an Sauerstoff sicher ist, den Metallstückchen eine kieselsäurefreie Unterlage geben, am besten eine in ein Schälchen aus feuerfester Masse fest eingedrückte Schicht von reiner Magnesia.

Calorimetrische Bestimmungen. Bringt man zwei Körper von verschiedener Temperatur in innige Berührung, so giebt der wärmere an den kälteren so lange Wärme ab, bis beide gleich warm sind. Unter gewissen Voraussetzungen kann man aus den beiden bekannten Anfangstemperaturen die gemeinschaftliche Endtemperatur berechnen, man kann aber auch die Anfangstemperatur des einen Körpers berechnen, wenn man die Anfangstemperatur des anderen und die gemeinschaftliche Endtemperatur beider kennt.

Zur Untersuchung erhitzter Gebläseluft hat man mehrfach vorgeschlagen, einen kleinen Theil von dieser mit einer grösseren Menge gewöhnlicher Luft zu mischen und das Gemenge auf ein Quecksilberthermometer wirken zu lassen [1]). Dieses Verfahren kann einen brauchbaren Anhalt geben für die Beurtheilung, ob die Temperatur einmal höher oder niedriger ist, als das andere, wenn die Mengung immer unter möglichst gleichen Umständen geschieht; eine wirkliche Messung ist aber auf diese Weise nicht zu erreichen, weil das Mischungsverhältniss der kalten und warmen Luft weder genau zu ermitteln, noch überhaupt sicher constant zu halten ist. Selbst wenn, wie es nach dem Vorschlage von Bradbury geschehen soll, kalte und heisse Luft unter gleichem Druck durch Oeffnungen von verschiedenem Querschnitt getrieben wird, sind die gemischten Mengen keineswegs den Querschnitten proportional und das Mischungsverhältniss ist mit der Temperatur der heissen Luft veränderlich.

Dagegen lässt sich aus der von einem gewogenen, erhitzten Metallstück an eine bestimmte, kalte Wassermasse abgegebenen Wärmemenge die anfängliche Temperatur des Metallstücks in befriedigender Weise ermitteln. Als Metall ist zumeist Schmiedeeisen oder Platin benutzt worden, zum Theil auch Kupfer, das sich aber weniger empfiehlt wegen seines niedrigeren Schmelzpunktes und weil es sich schwerer als Eisen bearbeiten lässt. Platin ist an sich ganz empfehlenswerth, aber zu theuer; in der Hitze leidet es vielfach durch Berührung mit anderen Stoffen und bei der praktischen Verwendung kann es sogar leicht geschehen, dass ein erhitztes Stück im Ofen ganz verloren geht. Eisen nutzt sich zwar in der Glühhitze rasch ab; es bedeckt sich mit einer Oxydschicht, die nach jedem Gebrauche durch Abputzen entfernt werden muss; die dadurch veranlasste Arbeit ist aber so gering und ein gelegentlicher Ersatz der schliesslich unbrauchbar werdenden Eisenstücke so wenig kostspielig, dass das Schmiedeeisen als das für praktische Zwecke geeignetste Material erscheint; es soll deshalb hier ausschliesslich in Betracht gezogen werden.

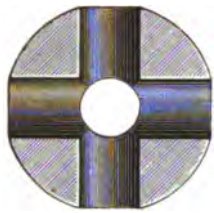
Die zu erhitzenden Eisenstücke erhalten am besten Kugelform, weil sich Kugeln am leichtesten in das die Wassermasse enthaltende Gefäss,

---

[1]) Main, Dingler's polyt. Journ. Bd. 221, S. 117; Hobson, dass. Bd. 222, S. 46; Bradbury, dass. Bd. 223, S. 621.

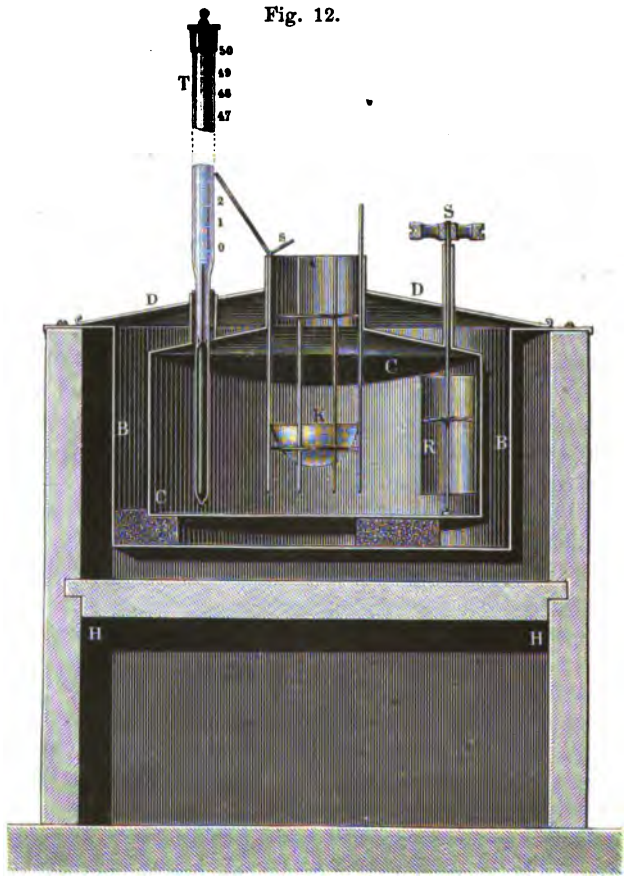
das Calorimeter, bringen lassen. Massive Kugeln nehmen die Wärme zu langsam an und geben sie zu langsam wieder ab, überdies zerreissen und zerspringen sie leicht bei der plötzlichen Abkühlung, sie werden deshalb nach dem Vorgange von Schneider[1]) nach drei auf einander rechtwinkligen Durchmessern durchbohrt, wie Fig. 11 im Durchschnitt zeigt. Die Form, welche Verfasser dem Calorimeter für Temperaturbestimmungen giebt, ist in Fig. 12 im Durchschnitt, in Fig. 13 in äusserer Ansicht dargestellt. Das eigentliche Calorimetergefäss *C C* besteht aus dünnem Messingblech, es fasst

Fig. 11.



Nat. Gr.

Fig. 12.

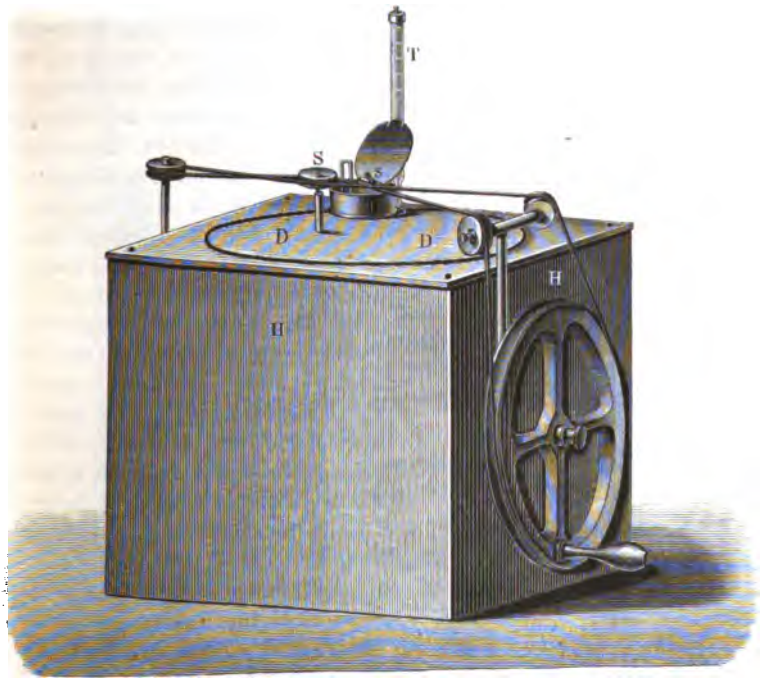


1/3 nat. Gr.

[1]) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, 1875, S. 16.

circa 1 kg Wasser und ist unten cylindrisch, oben conisch; das Verhältniss der Höhe zum Durchmesser ist so gewählt, dass die Oberfläche möglichst klein ist, um den Verlust oder die Zufuhr von Wärme durch Strahlung und Leitung möglichst zu vermindern. Ein cylindrisches Gefäss von blankem Weissblech *B B* mit losem conischen Deckel *D D* umgiebt in einem Abstande

Fig. 13.



¼ nat. Gr.

von etwa 1 cm das Calorimetergefäss, das durch drei passend geschnittene, in *B B* gekittete Korkstücke getragen wird. *B B* ist in dem hölzernen Kasten *H H* befestigt; da Holz und stagnirende Luft die Wärme sehr schlecht leiten und blankes Metall die Wärmestrahlung abhält, ist auf solche Weise eine sehr vollkommene Wärmeisolation erzielt. Von den drei cylindrischen Hälsen des Calorimetergefässes dient der mittelste zum Einwerfen der Eisenkugel, in den kürzesten wird das Thermometer *T* mittelst eines durchbohrten Korkes dicht eingesetzt; durch den ganz engen geht die Achse des Rührers *R*. Dieser besteht aus einem Rädchen mit sechs schiefstehenden Flügeln, das in einer oben und unten offenen, ganz dünnwandigen Messingröhre läuft; die Achse ist oben vierkantig, damit man eine Schnurrolle *S* aufstecken kann. Durch eine, über das aussen am Holzkasten befindliche Kurbelrad und über drei Führungs-

rollen laufende dünne Schnur lässt sich R in rasche Drehung versetzen; die dadurch bewirkte lebhafte Circulation des Wassers befördert die Ausgleichung der Temperatur im Calorimeter. Das Thermometer T hat eine in Zehntelgrade getheilte Scala, an der noch Hundertelgrade nach Schätzung abgelesen werden können; das dünne cylindrische Quecksilbergefäss desselben (50 bis 60 mm lang) nimmt fast die ganze Höhe des Calorimeters ein. Zur Aufnahme der Eisenkugel dient der in Fig. 14 besonders gezeichnete, aus starkem Messingdraht bestehende Korb K. Der um ein Charnier drehbare Deckel desselben ist mit einem rechtwinklig nach unten angesetzten Stift s versehen. Senkt man den Korb mit aufgeklapptem Deckel in den Hals des Calorimeters ein, so bleibt der Deckel am Rande des Halses hangen; lässt man dann eine Kugel in den Hals fallen, so schlägt diese auf den Stift s, schliesst dadurch den Deckel und dabei fällt der Korb bis auf den Boden des Calorimeters, so dass schliesslich der Deckel beinahe die Oberfläche des Wassers berührt, welche vor dem Einbringen des Korbes und der Kugel am unteren Rande des Halses sein soll. Um immer die richtige Wassermenge im Calorimeter zu haben, bedient man sich einer kleinen Pipette, Fig. 15, welche in eine Scheibe aus Metall, Holz oder Kork so eingekittet ist, dass der nach unten vorstehende Theil gerade die Länge des Calorimeterhalses hat; man giesst zuerst so viel Wasser ein, dass dasselbe einige Millimeter hoch im Halse steht, legt dann die Scheibe der Pipette auf den Rand des Halses und saugt so viel Wasser wieder heraus, als möglich.

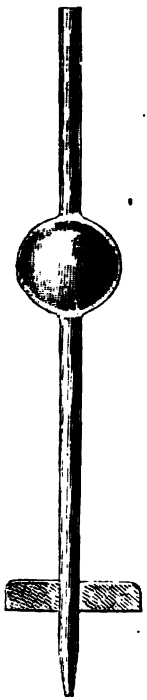
Fig. 14.

⅔ nat. Gr.

Das messingene Calorimetergefäss mit der Rührvorrichtung und dem Korbe K (aber ohne die Schnurrolle S und das Thermometer T nebst Kork) wird im noch trocknen Zustande gewogen; das gefundene Gewicht, multiplicirt mit der specifischen Wärme des Messings 0,095, giebt den Wasserwerth des leeren Calorimeters; der Wasserwerth des Thermometers ist nicht leicht zu ermitteln, aber so gering, dass man ihn ohne Schaden vernachlässigen kann. Nach dem Einsetzen des Thermometers mit dem Kork wird zum zweiten, nach der Füllung mit kühlem Wasser zum dritten Male gewogen; der Unterschied des bei der zweiten und dritten Wägung gefundenen Gewichtes giebt den Wassergehalt des Calorimeters; der Wasserwerth des gefüllten Calorimeters ist die Summe dieses Wasser-

gehaltes und des Wasserwerthes des leeren Calorimeters. Wiegt z. B. das leere Calorimeter ohne Thermometer 210 g, mit Thermometer 236 g, mit Wasser 1240 g, so ist

Fig. 15.



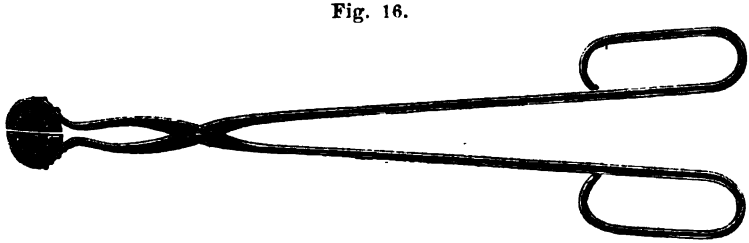
1/3 nat. Gr.

der Wasserwerth des leeren Calorimeters
$= 210 . 0{,}095 = 19{,}95$ g,
der Wassergehalt des Calorimeters
$= 1240 - 236 = 1004$ g,
der Wasserwerth des gefüllten Calorimeters
$= 1004 + 19{,}95 = 1023{,}95$ g oder
1,024 kg.

Die anzuwendenden Kugeln sollen je 60 bis 80 g wiegen; man giebt ihnen einen Durchmesser von 28 bis 29 mm und 6 bis 9 mm weite Durchbohrungen. Zur Einführung der Kugeln in den heissen Raum dient eine aus starkem Eisendraht oder Stabeisen hergestellte Zange mit halbkugeligen Schalen, Fig. 16, oder ein an einem langen Stiele befestigter, tiefer Löffel mit Deckel, Fig. 17 (a. f. S.); die Zange empfiehlt sich, wenn das den heissen Raum umschliessende Mauerwerk nicht zu dick und der Raum selbst nicht zu tief ist, so dass man ihr keine zu grosse Länge zu geben braucht; bei grosser Länge ist der Löffel bequemer, er lässt sich aber natürlich nur horizontal oder schräg, nicht senkrecht einführen.

Das Gewicht der Kugeln muss vor dem Gebrauche ermittelt werden; bei der angenommenen Grösse derselben genügt eine Wägung bis auf Decigramme. Hat man eine grössere Zahl von Temperaturbestimmungen hinter einander zu machen, so empfiehlt sich die Benutzung einer grösse-

Fig. 16.

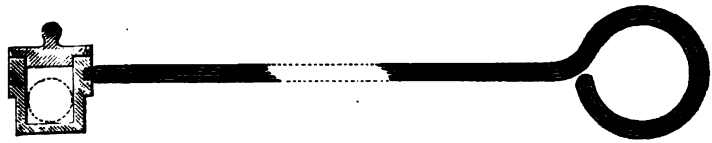


1/5 nat. Gr.

ren Zahl von Kugeln, die sämmtlich vorweg gewogen und zur Verhütung von Verwechselungen in numerirten Fächern eines Kästchens aufbewahrt werden.

Zum Gebrauche wird das Calorimeter in der aus der Beschreibung und den Figuren ersichtlichen Weise zusammengesetzt, mit frischem Wasser gefüllt, dann wird der Drahtkorb eingehängt, unmittelbar vor

Fig. 17.



1/6 nat. Gr.

dem Einbringen der Kugel wird der Rührapparat so lange in Bewegung gesetzt, bis das Thermometer unveränderlich feststeht und nun die Temperatur (Anfangstemperatur des Calorimeters) abgelesen. Beim Einbringen der Kugel achte man darauf, mit der Zange oder dem Löffel das Thermometer und die Schnur der Rührvorrichtung nicht zu verletzen; hat man keine ganz sichere Hand, so kann man entweder aus ein paar Ziegelsteinen oder dergleichen eine Auflage nahe am Calorimeter schaffen, auf die man Zange oder Löffel stützt, oder über dem Calorimeter eine Art Trichter aus Blech anbringen, in den man die Kugel schüttet. Sofort nach dem Einwerfen der Kugel handhabt man die Rührvorrichtung so lange, bis das Thermometer nicht mehr steigt, worauf wieder die Temperatur (Endtemperatur des Calorimeters) abgelesen wird.

Der Unterschied der Anfangs- und Endtemperatur multiplicirt mit dem in Kilogrammen ausgedrückten Wasserwerth des gefüllten Calorimeters giebt die von der Eisenkugel an das Calorimeter abgegebene Wärmemenge in Calorien; zeigt das Thermometer des oben als Beispiel angeführten Calorimeters vor dem Einbringen der Kugel 16,45°, nach dem Einbringen 28,97°, so ist diese Wärmemenge:

$$(28{,}97 - 16{,}45) \,.\, 1{,}024 = 12{,}82 \text{ Calorien.}$$

Nun ermittelt man zunächst, welche Wärmemenge 1 kg Eisen abgeben würde, wenn es sich um eben so viele Grade abkühlt, wie die Kugel, entweder mit Hülfe der Proportion:

$$(\text{Kugelgewicht}) : (1 \text{ kg}) = (\text{Wärmeabgabe der Kugel}) : x,$$

oder bequemer mit Hülfe der Tabelle I.[1]); diese enthält für alle Kugelgewichte von 50 bis 80 g die Wärmemenge, welche das Kilogramm Eisen abgiebt, wenn die Wärmeabgabe der Kugel 1, 2, 3 ... 9 Calorien beträgt.

Ist in obigem Beispiele das Gewicht der Kugel 70,8 g, so ergiebt die Tabelle:

---

[1]) Am Schluss des Capitels.

für 1 Calorie 14,12, folglich für 10 Calorien . . .	141,2
für 2 Calorien	28,25
für 8 Calorien 112,99, folglich für 0,8 Calorien . .	1,1299
für 2 Calorien 28,25, folglich für 0,02 Calorien . .	0,2825
Summa	170,8624.

Die gesuchte Wärmemenge ist also 170,86 Calorien.

Die Wärmemenge, welche 1 kg Eisen beim Erwärmen aufnimmt oder beim Abkühlen abgiebt, ist nicht einfach der Temperatur proportional, weil die specifische Wärme des Eisens mit der Temperatur erheblich zunimmt[1]); es würde deshalb sehr umständlich sein, auf algebraischem Wege aus der pro Kilogramm Eisen abgegebenen Wärmemenge und der Endtemperatur der Kugel (und des Calorimeters) die Anfangstemperatur der Kugel zu ermitteln; die Rechnung gestaltet sich aber äusserst einfach bei Benutzung der Tabelle II. Diese enthält die Wärmemengen, welche zur Erwärmung eines Kilogramms Eisen auf verschiedene Temperaturen erforderlich sind. Man entnimmt aus der ersten Doppelspalte die Wärmemenge für die Endtemperatur der Kugel und des Calorimeters, addirt zu dieser die pro Kilogramm abgegebene Wärmemenge und sucht die dieser Summe entsprechende Temperatur T auf.

In unserem Beispiele ist die Endtemperatur des Calorimeters 28,97° C., abgerundet 29°.

Wärmemenge für 29°	3,10
Wärmeabgabe pro Kilogramm Eisen . .	170,86
Summa	173,96 Calorien.

Die nächsten Zahlen der Tabelle sind 172,89 Calorien für 1050° und 175,38 Calorien für 1060°; die gesuchte Anfangstemperatur der Kugel ist also zwischen 1050 und 1060° C. Durch Interpolation liesse sich die Temperatur noch genauer zu 1054,3° ermitteln; diese Interpolation ist aber zwecklos, weil die wirklich erreichbare Genauigkeit der Bestimmung nur eine mässige ist. Aus diesem Grunde sind auch die Zahlen der Tabellen I. und II. nicht weiter, als bis auf Hundertelcalorien angegeben und die Werthe der Tabelle II. nur von 300 bis 500° von Grad zu Grad, von 500 bis 1000° von 5 zu 5° und über 1000° nur von 10 zu 10° berechnet.

---

[1]) Nach der Untersuchung des Verfassers (siehe das Citat auf S. 42) ist die specifische Wärme des Schmiedeeisens c_t bei der Temperatur t:

$$c_t = 0{,}105\,907 + 0{,}000\,065\,38\,t + 0{,}000\,000\,066\,477\,t^2,$$

die mittlere specifische Wärme $c_{t_1 t_2}$ zwischen den Temperaturen t_1 und t_2:

$$c_{t_1 t_2} = 0{,}105\,907 + 0{,}000\,032\,69\,(t_2 + t_1) + 0{,}000\,000\,011\,079\,5\,(t_2^2 + t_1^2 + [t_2 + t_1]^2)$$

und die zur Erwärmung eines Kilogramms Eisen von 0° auf t^0 erforderliche Wärmemenge W:

$$W = 0{,}105\,907\,t + 0{,}000\,032\,69\,t^2 + 0{,}000\,000\,022\,159\,t^3.$$

Für Temperaturen unter 300° wird man nicht die calorimetrische Methode, sondern das Quecksilberthermometer benutzen. Die erste Doppelspalte der Tabelle II. giebt die Werthe für die Endtemperatur des Calorimeters von 10 bis 40°; über 40° soll das Calorimeter nicht warm werden, weil dann die Verluste durch Strahlung und Leitung zu gross und die Ausdehnung des Wassers zu merklich werden.

Sollen mehrere Versuche hinter einander gemacht werden, so hebt man den Drahtkorb mit der Kugel aus dem Calorimeter, neigt ihn so, dass der oben befindliche, als Griff dienende Bügel die tiefste Stelle einnimmt und die Kugel herausrollt und setzt ihn wieder ein. (Neigt man den Korb so, dass das Charnier des Deckels die tiefste Stelle einnimmt, so kommt die Kugel nicht heraus, sondern bleibt an dem Stifte *s* hängen.) Ist das Wasser so warm geworden, dass beim nächsten Versuche eine Erwärmung auf oder über 40° eintreten kann, so wird das Calorimeter entleert und mit frischem Wasser gefüllt; um nicht alles aus einander nehmen zu müssen, kann man sich bei mehreren, rasch nach einander anzustellenden Versuchen zur Entleerung eines Hebers bedienen; nach einer grösseren Zahl von Versuchen muss aber das Calorimeter ausgespült werden, um den von den Kugeln abgelösten Hammerschlag zu entfernen [1]).

Ein etwas einfacher construirtes Calorimeter ist von Fischer angegeben [2]), dasselbe kann auch mit Nutzen verwendet werden, erfordert aber jedesmal eine Abwägung des Wassers, was im Laboratorium nicht stört, bei technischem Gebrauche aber zu manchen Unbequemlichkeiten führt.

Das elektrische Widerstandspyrometer von William Siemens. Der elektrische Leitungswiderstand metallischer Körper wächst mit der Temperatur. Siemens [3]) hat eine höchst sinnreiche Vorrichtung construirt, welche gestattet, den Widerstand eines der Hitze ausgesetzten Platindrahtes in viel bequemerer Weise, als solche Messungen gewöhnlich ausgeführt werden, zu ermitteln und zur Bestimmung der Temperatur des Drahtes zu verwenden.

---

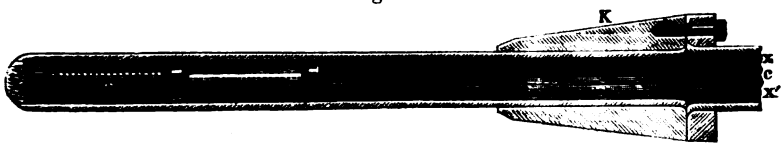
[1]) Das Calorimeter nach der hier beschriebenen Einrichtung liefert Mechaniker Lorenz in Chemnitz zum Preise von 36 Mark (ohne Thermometer); Kugeln und Zangen oder Löffel sind von demselben auch zu beziehen, können aber zumeist einfacher am Orte des Gebrauchs angefertigt werden, weil sich da, wo häufig Messungen hoher Temperaturen auszuführen sind, gewöhnlich eine Reparaturwerkstatt befindet. Thermometer zum Calorimeter sind aus den auf S. 53 angegebenen Quellen zu beziehen.

[2]) Dingler's polyt. Journal, 1877, Bd. 225, S. 467. Die a. a. O. befindliche Bemerkung über ein Calorimeter des Verfassers bezieht sich nicht auf die hier beschriebene, sondern eine ältere, für Laboratoriumsgebrauch bestimmte Form.

[3]) Proceedings of the Royal Society, 1871, Nr. 128. Dingler's polyt. Journ. 1871, Bd. 201, S. 41; 1873, Bd. 209, S. 419; 1875, Bd. 217, S. 291; 1876, Bd. 221, S. 468.

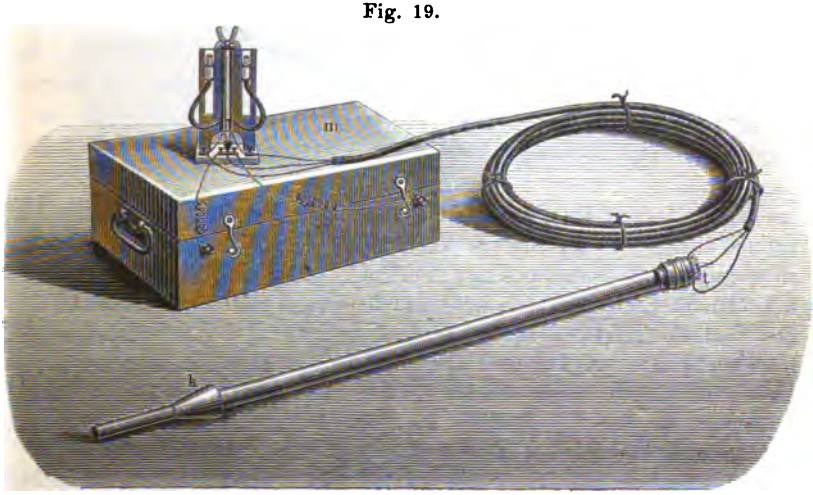
Der sehr feine Platindraht hat bei 0° C. einen Widerstand von 10 Siemens'schen Quecksilbereinheiten. Er ist grösstentheils aufgewickelt auf einen Cylinder aus feuerfestem Thon, in dessen Oberfläche eine doppelgängige Schraubenlinie zur Aufnahme des Drahtes eingeschnitten ist; ein kleiner Theil des Drahtes ist in zwei geraden, parallelen Lagen ausgespannt und trägt eine zur Justirung dienende, verstellbare Klemme aus Platin. Der Thoncylinder ist zum Schutze mit einem schmiedeeisernen Rohr, Fig. 18, umgeben; zur grösseren Sicherheit liegt zwischen

Fig. 18.



dem Eisenrohre und dem Thoncylinder noch ein dünner Platinmantel; dieser ist sammt der zu möglichster Verhinderung des Schlotterns dienenden Asbestfüllung in der Zeichnung der Deutlichkeit wegen weggelassen. Mittels eines conischen Verbindungsrohrs *K* ist das den Thoncy-

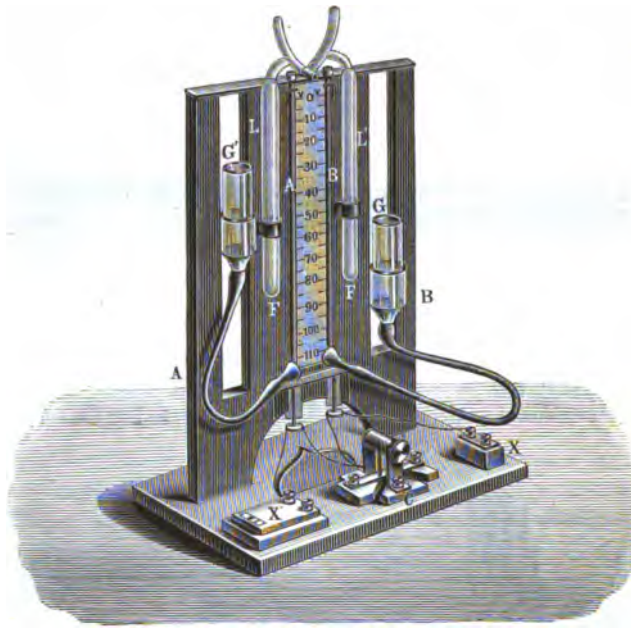
Fig. 19.



linder sammt dem Platindrahte enthaltende Eisenrohr an ein längeres Eisenrohr angesetzt; Fig. 19 zeigt dieses und die übrigen Theile des Apparates in ihrer Verbindung. Ein dickerer Platindraht ist mit dem einen Ende, zwei sind mit dem anderen Ende des dünnen Drahtes verbunden und etwa in der Mitte des langen Rohres an Kupferdrähte gelöthet, welche zu drei Klemmschrauben am Ende des langen Rohres führen. Uebergeschobene Thonröhrchen isoliren diese Drähte unter einander

und von dem Eisenrohre; die Klemmschrauben sind gleichfalls auf einer Scheibe *t* von isolirendem Material angebracht. Drei isolirte, zu einem Kabel von circa 23 m Länge vereinigte Kupferdrähte dienen zur Verbindung der Klemmschrauben am Eisenrohre mit denen des in Fig. 20

Fig. 20.



besonders dargestellten Differentialvoltameters, zwei kurze, mit Guttapercha überzogene Drähte zur Verbindung des am Differentialvoltameter angebrachten Commutators mit den Polen einer tragbaren Batterie von 6 Leclanché-Elementen, die in einem hölzernen Kasten *m* enthalten sind. Zur Verhütung falscher Verbindungen sind die einander entsprechenden Klemmschrauben am Differentialvoltameter und am Eisenrohre, sowie die Enden der Kupferdrähte des Kabels mit gleichen Marken (*X*, *X'* und *C*) versehen; die mit der Batterie zu verbindenden Klemmen des Commutators tragen die Marken *B* und *B*.

Die Einrichtung des Differentialvoltameters ist folgende: Auf dem verticalen Brette sind zwei kleine Wasserzersetzungsapparate (Voltameter) *AA* und *BB* befestigt, bestehend aus je einem cylindrischen Glasgefässe, das oben eine gut calibrirte Glasröhre, seitlich einen kurzen Rohransatz und unten einen Stopfen trägt, durch den zwei dicke Platindrähte gehen. Die seitlichen Rohransätze sind durch Kautschukschläuche verbunden mit kleinen, oben offenen Glasgefässen *GG'*, deren Fassungen in zwei Nuthen des verticalen Brettes verschiebbar sind, so dass man den Gefässen verschiedene Höhen geben kann. Die oberen Enden der calibrirten Röhren sind

verschlossen durch Kautschukpolster, welche an den horizontalen Armen zweier Winkelhebel sitzen. Schwere Messingcylinder LL_1 am Ende der horizontalen Hebelarme drücken die Polster für gewöhnlich fest; um die Polster zu lüften, drückt man die aufrecht stehenden Arme der Winkelhebel gegen einander. An den calibrirten Röhren befinden sich Scalen zur Ablesung der entwickelten Knallgasmengen; diese Scalen sind mit V und V_1 bezeichnet. Je einer von den Platindrähten der Voltameter ist mit dem Commutator verbunden, der andere von dem mit V bezeichneten Voltameter mit einem auf dem Stativ des Differentialvoltameters links angebrachten Neusilberwiderstand von 17 Siemens-Einheiten. Die beiden Wasserzersetzungsapparate werden mit verdünnter Schwefelsäure (13 bis 14 g Schwefelsäurehydrat in 100 ccm) gefüllt. Man giebt zunächst den beiden beweglichen Glasgefässen ihren niedrigsten Stand, lüftet die Kautschukpolster, giesst in die beweglichen Glasgefässe die verdünnte Säure mittels eines kleinen Trichters ein, bewegt diese Gefässe einigemal auf und ab, um etwaige Luftblasen aus den Kautschukschläuchen zu entfernen, hebt dann die Gefässe so hoch, dass die Flüssigkeit sich in den calibrirten Röhren genau auf den Nullpunkt der Scala stellt und lässt nun erst die Kautschukpolster nieder.

Nachdem man den Commutator so gedreht hat, dass die leitende Verbindung seiner Theile unterbrochen ist, dass also die beiden Federn desselben auf dem Hartgummi und nicht auf dem Messing aufliegen, verbindet man Batterie, Differentialvoltameter, Kabel und Eisenrohr nach Vorschrift der angebrachten Marken. Dreht man den Commutator um 90°, so dass die Federn desselben auf den Messingsegmenten aufliegen, so durchläuft der Strom den mit C markirten Draht und theilt sich dicht an dem feinen Platindraht in zwei Zweige, von denen der eine durch eben diesen Platindraht, den Draht X_1 und das Voltameter V_1, der andere durch den Draht X, den Neusilberwiderstand und das Voltameter V zum Commutator zurückkehrt. Die Intensitäten der beiden Stromzweige sind den Widerständen in den beiden Zweigleitungen umgekehrt proportional, je höher also die Temperatur und je grösser somit der Widerstand des Platindrahtes ist, ein um so kleinerer Theil des Stromes geht durch das Voltameter V_1, ein um so grösserer durch das andere V, um so mehr Knallgas wird in dem letzteren, um so weniger in dem ersteren entwickelt. Um eine ungleiche Polarisation der Voltameterelektroden zu vermeiden, wendet man etwa alle 10 Secunden den Commutator um 180° behufs Umkehrung der Stromrichtung; hat sich in dem Voltameter, welches die geringere Stromstärke zeigt, so viel Knallgas entwickelt, dass die Flüssigkeit bis mindestens zum fünfzigsten Scalenstrich gesunken ist, so dreht man den Commutator wieder um 90°, so dass der Strom unterbrochen wird. Hierauf schiebt man die beweglichen Glasgefässe so weit herunter, dass das Niveau in jedem derselben gleich hoch mit dem in der communicirenden calibrirten Röhre wird, damit das Knallgas in diesen Röhren unter Atmosphärendruck kommt; endlich liest man die ent-

wickelten Gasvolumina an den Scalen ab. Diese Volumina sind den Widerständen in den beiden Zweigen umgekehrt proportional und da man alle anderen Widerstände ausser dem des erhitzten Platindrahtes kennt [1]), so lässt sich auch der Widerstand und daraus die Temperatur dieses Drahtes berechnen [2]). Für den praktischen Gebrauch des Instrumentes ist alle Rechnung erspart durch eine dem Instrumente beigegebene Tabelle; man sucht in der obersten Horizontalreihe das im Voltameter V, in der ersten Verticalreihe das im Voltameter V_1 abgelesene Gasvolumen auf; an der Kreuzungsstelle der von den beiden Zahlen ausgehenden Reihen findet man die gesuchte Temperatur angegeben.

Die mit dem Siemens'schen Pyrometer erhaltenen Resultate sind sehr zuverlässig, wenn das Instrument in gutem Stande ist; nach den Erfahrungen des Verfassers sind die Angaben in hohen Temperaturen etwas zu hoch (bei 1000° um etwa 50°). Das Eisenrohr muss möglichst sorgsam behandelt werden; sein Inhalt ist ziemlich zerbrechlich und wird durch die Erschütterungen eines nicht ganz vorsichtigen Transports leicht beschädigt. Beim Gebrauche soll womöglich nur der vordere Theil des Eisenrohres, bis zu dem conischen Stück, der Einwirkung der Hitze ausgesetzt werden. Erfordert die Form des Raumes, dessen Temperatur zu messen ist, ein weiteres Einschieben des Rohres, so wird dieses nach Vorschlag von Fischer mit einem Lehmbeschlag versehen oder mit einem weiteren Rohre umgeben und der Zwischenraum mit Infusorienerde ausgefüllt. Zu beachten ist, dass das Schmiedeeisen in reducirendem Feuer allmälig Kohlenstoff aufnehmen und schliesslich schmelzen kann; für die höchsten Temperaturen kann man anstatt des eisernen

---

[1]) Der Widerstand jedes Voltameters beträgt 2 S.-E., der der Drähte X und X_1 je 1 S.-E. Die Aenderungen der Widerstände in diesen Drähten sind unerheblich, weil nur ein Theil der im Eisenrohre liegenden Zuleitungen mit erhitzt wird, die übrigen Theile der Leitung nur den mässigen Schwankungen der Lufttemperatur unterliegen und die ganzen Widerstände der Leitungen nicht gross sind. Der Neusilberwiderstand ist zwar an sich gross, ändert sich aber nicht merklich, weil er auch nur der Lufttemperatur ausgesetzt ist und der specifische Leitungswiderstand des Neusilbers nur wenig von der Temperatur abhängt.

[2]) Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass jeder Zweig ein Voltameter von 2 S.-E. und einen Leitungsdraht von 1 S.-E. und ausserdem der eine den mit der Temperatur veränderlichen Platinwiderstand R_t, der andere den constanten Neusilberwiderstand von 17 S.-E. enthält, ergiebt sich, wenn V und V_1 die in den gleichbezeichneten Voltametern entwickelten Gasvolumina bedeuten, die Proportion:

$$V : V_1 = (R_t + 2 + 1) : (17 + 2 + 1)$$

und daraus:

$$R_t = 20 \frac{V}{V_1} - 3.$$

Die Temperatur t des Platindrahtes erhält man nach der Formel:

$$t = \left\{\sqrt{877{,}975 \frac{V}{V_1} + 101{,}809} - 9{,}0960553\right\}^2 - 274.$$

Schutzrohres ein aus Platin hergestelltes benutzen, dadurch wird aber der ohnehin kostbare Apparat noch theurer [1]).

Um sich zu vergewissern, dass nichts am Instrumente in Unordnung gerathen ist, mache man von Zeit zu Zeit einen Controlversuch, indem man den vorderen Theil des Eisenrohres in siedendes Wasser taucht und zusieht, ob die auf elektrischem Wege gefundene Temperatur nahezu dem Siedepunkte des Wassers entspricht — Abweichungen von einigen Graden sind bei einem Instrumente, das, wie alle praktikabeln Pyrometer, keinen Anspruch auf äusserste Genauigkeit macht, ohne Bedeutung.

Zur Vermeidung von Beschädigungen beim Transport sind die Elemente in dem Batteriekasten mit Sägemehl festgepackt und auch der Raum zwischen den Gläsern und Thonzellen der Elemente ist mit diesem Material ausgefüllt. Die Wirksamkeit der Batterie wird nicht gestört, wenn man das Sägemehl in den Gläsern lässt; bei langem Gebrauche verkittet dieses aber mit dem gebildeten basischen Zinksalz zu einer so festen Masse, dass ein Auseinandernehmen der Elemente behufs Erneuerung der verbrauchten Zinkstäbe sehr schwierig wird; deshalb empfiehlt es sich, das Sägemehl gleich anfangs zu entfernen und durch passend geschnittene Korkstücke, die man zwischen die verschiedenen Theile klemmt, das Klappern und Zerbrechen zu verhindern. Zur Füllung der Elemente dient, wie bei allen Leclanché-Elementen, Salmiaklösung; das verdunstete Wasser muss von Zeit zu Zeit ersetzt werden.

---

[1]) Der vollständige Apparat, von Siemens Brothers, London, zu beziehen, kostet 450, mit Platinschutzrohr 550 Mark.

Tabelle I.

Zur Berechnung der von der Eisenmasse abgegebenen Wärmemenge auf 1 Kilogramm Eisen.

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50,0	20,00	40,00	60,00	80,00	100,00	120,00	140,00	160,00	180,00
1	19,96	39,92	59,88	79,84	99,80	119,76	139,72	159,68	179,64
2	19,92	39,84	59,76	79,68	99,60	119,52	139,44	159,36	179,28
3	19,88	39,76	59,64	79,52	99,40	119,28	139,17	159,05	178,93
4	19,84	39,68	59,52	79,37	99,21	119,05	138,89	158,73	178,57
50,5	19,80	39,60	59,41	79,21	99,01	118,81	138,61	158,42	178,22
6	19,76	39,53	59,29	79,05	98,81	118,58	138,34	158,10	177,87
7	19,72	39,45	59,17	78,90	98,62	118,34	138,07	157,79	177,51
8	19,69	39,37	59,06	78,74	98,43	118,11	137,80	157,48	177,17
9	19,65	39,29	58,94	78,59	98,23	117,88	137,52	157,17	176,82
51,0	19,61	39,22	58,82	78,43	98,04	117,65	137,25	156,86	176,47
1	19,57	39,14	58,71	78,28	97,85	117,42	136,99	156,56	176,13
2	19,53	39,06	58,59	78,13	97,66	117,19	136,72	156,25	175,78
3	19,49	38,99	58,48	77,97	97,47	116,96	136,45	155,95	175,44
4	19,46	38,91	58,37	77,82	97,28	116,73	136,19	155,64	175,10
51,5	19,42	38,83	58,25	77,67	97,09	116,50	135,92	155,34	174,76
6	19,38	38,76	58,14	77,52	96,90	116,28	135,66	155,04	174,42
7	19,34	38,68	58,03	77,37	96,71	116,05	135,40	154,74	174,08
8	19,31	38,61	57,92	77,22	96,53	115,83	135,14	154,44	173,75
9	19,27	38,54	57,80	77,07	96,34	115,61	134,87	154,14	173,41
52,0	19,23	38,46	57,69	76,92	96,15	115,38	134,62	153,85	173,08
1	19,19	38,39	57,58	76,78	95,97	115,16	134,36	153,55	172,74
2	19,16	38,31	57,47	76,63	95,79	114,94	134,10	153,26	172,41
3	19,12	38,24	57,36	76,48	95,60	114,72	133,84	152,96	172,08
4	19,08	38,17	57,25	76,34	95,42	114,50	133,59	152,67	171,76
52,5	19,05	38,10	57,14	76,19	95,24	114,29	133,33	152,38	171,43
6	19,01	38,02	57,03	76,05	95,06	114,07	133,08	152,09	171,10
7	18,98	37,95	56,93	75,90	94,88	113,85	132,83	151,80	170,78
8	18,94	37,88	56,82	75,76	94,70	113,64	132,58	151,52	170,45
9	18,90	37,81	56,71	75,61	94,52	113,42	132,33	151,23	170,13

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
53,0	18,87	37,74	56,60	75,47	94,34	113,21	132,08	150,94	169,81
1	18,83	37,66	56,50	75,33	94,16	112,99	131,83	150,66	169,49
2	18,80	37,59	56,39	75,19	93,98	112,78	131,58	150,38	169,17
3	18,76	37,52	56,29	75,05	93,81	112,57	131,33	150,09	168,86
4	18,73	37,45	56,18	74,91	93,63	112,36	131,09	149,81	168,54
53,5	18,69	37,38	56,07	74,77	93,46	112,15	130,84	149,53	168,22
6	18,66	37,31	55,97	74,63	93,28	111,94	130,60	149,25	167,91
7	18,62	37,24	55,87	74,49	93,11	111,73	130,35	148,98	167,60
8	18,59	37,17	55,76	74,35	92,94	111,52	130,11	148,70	167,29
9	18,55	37,11	55,66	74,21	92,76	111,32	129,87	148,42	166,98
54,0	18,52	37,04	55,56	74,07	92,59	111,11	129,63	148,15	166,67
1	18,48	36,97	55,45	73,94	92,42	110,91	129,39	147,87	166,36
2	18,45	36,90	55,35	73,80	92,25	110,70	129,15	147,60	166,05
3	18,42	36,83	55,25	73,66	92,08	110,50	128,91	147,33	165,75
4	18,38	36,76	55,15	73,53	91,91	110,29	128,68	147,06	165,44
54,5	18,35	36,70	55,05	73,39	91,74	110,09	128,44	146,79	165,14
6	18,32	36,63	54,95	73,26	91,58	109,89	128,21	146,52	164,84
7	18,28	36,56	54,84	73,13	91,41	109,69	127,97	146,25	164,53
8	18,25	36,50	54,74	72,99	91,24	109,49	127,74	145,99	164,23
9	18,21	36,43	54,64	72,86	91,07	109,29	127,50	145,72	163,93
55,0	18,18	36,36	54,55	72,73	90,91	109,09	127,27	145,45	163,64
1	18,15	36,30	54,45	72,60	90,74	108,89	127,04	145,19	163,34
2	18,12	36,23	54,35	72,46	90,58	108,70	126,81	144,93	163,04
3	18,08	36,17	54,25	72,33	90,42	108,50	126,58	144,67	162,75
4	18,05	36,10	54,15	72,20	90,25	108,30	126,35	144,40	162,45
55,5	18,02	36,04	54,05	72,07	90,09	108,11	126,13	144,14	162,16
6	17,99	35,97	53,96	71,94	89,93	107,91	125,90	143,88	161,87
7	17,95	35,91	53,86	71,81	89,77	107,72	125,67	143,63	161,58
8	17,92	35,84	53,76	71,68	89,61	107,53	125,45	143,37	161,29
9	17,89	35,78	53,67	71,56	89,45	107,33	125,22	143,11	161,00
56,0	17,86	35,71	53,57	71,43	89,29	107,14	125,00	142,86	160,71
1	17,83	35,65	53,48	71,30	89,13	106,95	124,78	142,60	160,43
2	17,79	35,59	53,38	71,17	88,97	106,76	124,56	142,35	160,14
3	17,76	35,52	53,29	71,05	88,81	106,57	124,33	142,10	159,86
4	17,73	35,46	53,19	70,92	88,65	106,38	124,11	141,84	159,57

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
56,5	17,70	35,40	53,10	70,80	88,50	106,19	123,89	141,59	159,29
6	17,67	35,34	53,00	70,67	88,34	106,01	123,67	141,34	159,01
7	17,64	35,27	52,91	70,55	88,18	105,82	123,46	141,09	158,73
8	17,61	35,21	52,82	70,42	88,03	105,63	123,24	140,85	158,45
9	17,57	35,15	52,72	70,30	87,87	105,45	123,02	140,60	158,17
57,0	17,54	35,09	52,63	70,18	87,72	105,26	122,81	140,35	157,89
1	17,51	35,03	52,54	70,05	87,57	105,08	122,59	140,11	157,62
2	17,48	34,97	52,45	69,93	87,41	104,90	122,38	139,86	157,34
3	17,45	34,90	52,36	69,81	87,26	104,71	122,16	139,62	157,07
4	17,42	34,84	52,26	69,69	87,11	104,53	121,95	139,37	156,79
57,5	17,39	34,78	52,17	69,57	86,96	104,35	121,74	139,13	156,52
6	17,36	34,72	52,08	69,44	86,81	104,17	121,53	138,89	156,25
7	17,33	34,66	51,99	69,32	86,66	103,99	121,32	138,65	155,98
8	17,30	34,60	51,90	69,20	86,51	103,81	121,11	138,41	155,71
9	17,27	34,54	51,81	69,08	86,36	103,63	120,90	138,17	155,44
58,0	17,24	34,48	51,72	68,97	86,21	103,45	120,69	137,93	155,17
1	17,21	34,42	51,64	68,85	86,06	103,27	120,48	137,69	154,91
2	17,18	34,36	51,55	68,73	85,91	103,09	120,27	137,46	154,64
3	17,15	34,31	51,46	68,61	85,76	102,92	120,07	137,22	154,37
4	17,12	34,25	51,37	68,49	85,62	102,74	119,86	136,99	154,11
58,5	17,09	34,19	51,28	68,38	85,47	102,56	119,66	136,75	153,85
6	17,06	34,13	51,19	68,26	85,32	102,39	119,45	136,52	153,58
7	17,04	34,07	51,11	68,14	85,18	102,21	119,25	136,29	153,32
8	17,01	34,01	51,02	68,03	85,03	102,04	119,05	136,05	153,06
9	16,98	33,96	50,93	67,91	84,89	101,87	118,85	135,82	152,80
59,0	16,95	33,90	50,85	67,80	84,75	101,69	118,64	135,59	152,54
1	16,92	33,84	50,76	67,68	84,60	101,52	118,44	135,36	152,28
2	16,89	33,78	50,68	67,57	84,46	101,35	118,24	135,14	152,03
3	16,86	33,73	50,59	67,45	84,32	101,18	118,04	134,91	151,77
4	16,84	33,67	50,51	67,34	84,18	101,01	117,85	134,68	151,52
59,5	16,81	33,61	50,42	67,23	84,03	100,84	117,65	134,45	151,26
6	16,78	33,56	50,34	67,11	83,89	100,67	117,45	134,23	151,01
7	16,75	33,50	50,25	67,00	83,75	100,50	117,25	134,00	150,75
8	16,72	33,44	50,17	66,89	83,61	100,33	117,06	133,78	150,50
9	16,69	33,39	50,08	66,78	83,47	100,17	116,86	133,56	150,25

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
60,0	16,67	33,33	50,00	66,67	83,33	100,00	116,67	133,33	150,00
1	16,64	33,28	49,92	66,56	83,19	99,83	116,47	133,11	149,75
2	16,61	33,22	49,83	66,45	83,06	99,67	116,28	132,89	149,50
3	16,58	33,17	49,75	66,33	82,92	99,50	116,09	132,67	149,25
4	16,56	33,11	49,67	66,23	82,78	99,34	115,89	132,45	149,01
60,5	16,53	33,06	49,59	66,12	82,64	99,17	115,70	132,23	148,76
6	16,50	33,00	49,50	66,01	82,51	99,01	115,51	132,01	148,51
7	16,47	32,95	49,42	65,90	82,37	98,85	115,32	131,80	148,27
8	16,45	32,89	49,34	65,79	82,24	98,68	115,13	131,58	148,03
9	16,42	32,84	49,26	65,68	82,10	98,52	114,94	131,36	147,78
61,0	16,39	32,79	49,18	65,57	81,97	98,36	114,75	131,15	147,54
1	16,37	32,73	49,10	65,47	81,83	98,20	114,57	130,93	147,30
2	16,34	32,68	49,02	65,36	81,70	98,04	114,38	130,72	147,06
3	16,31	32,63	48,94	65,25	81,57	97,88	114,19	130,51	146,82
4	16,29	32,57	48,86	65,15	81,43	97,72	114,01	130,29	146,58
61,5	16,26	32,52	48,78	65,04	81,30	97,56	113,82	130,08	146,34
6	16,23	32,47	48,70	64,94	81,17	97,40	113,64	129,87	146,10
7	16,21	32,42	48,62	64,83	81,04	97,24	113,45	129,66	145,87
8	16,18	32,36	48,54	64,72	80,91	97,09	113,27	129,45	145,63
9	16,16	32,31	48,47	64,62	80,78	96,93	113,09	129,24	145,40
62,0	16,13	32,26	48,39	64,52	80,65	96,77	112,90	129,03	145,16
1	16,10	32,21	48,31	64,41	80,52	96,62	112,72	128,82	144,93
2	16,08	32,15	48,23	64,31	80,39	96,46	112,54	128,62	144,69
3	16,05	32,10	48,15	64,21	80,26	96,31	112,36	128,41	144,46
4	16,03	32,05	48,08	64,10	80,13	96,15	112,18	128,21	144,23
62,5	16,00	32,00	48,00	64,00	80,00	96,00	112,00	128,00	144,00
6	15,97	31,95	47,92	63,90	79,87	95,85	111,82	127,80	143,77
7	15,95	31,90	47,85	63,80	79,74	95,69	111,64	127,59	143,54
8	15,92	31,85	47,77	63,69	79,62	95,54	111,46	127,39	143,31
9	15,90	31,80	47,69	63,59	79,49	95,39	111,29	127,19	143,08
63,0	15,87	31,75	47,62	63,49	79,37	95,24	111,11	126,98	142,86
1	15,85	31,70	47,54	63,39	79,24	95,09	110,94	126,78	142,63
2	15,82	31,65	47,47	63,29	79,11	94,94	110,76	126,58	142,41
3	15,80	31,60	47,39	63,19	78,99	94,79	110,58	126,38	142,18
4	15,77	31,55	47,32	63,09	78,86	94,64	110,41	126,18	141,96

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
63,5	15,75	31,50	47,24	62,99	78,74	94,49	110,24	125,98	141,73
6	15,72	31,45	47,17	62,89	78,62	94,34	110,06	125,79	141,51
7	15,70	31,40	47,10	62,79	78,49	94,19	109,89	125,59	141,29
8	15,67	31,35	47,02	62,70	78,37	94,04	109,72	125,39	141,07
9	15,65	31,30	46,95	62,60	78,25	93,90	109,55	125,20	140,85
64,0	15,63	31,25	46,88	62,50	78,13	93,75	109,38	125,00	140,63
1	15,60	31,20	46,80	62,40	78,00	93,60	109,20	124,80	140,41
2	15,58	31,15	46,73	62,31	77,88	93,46	109,03	124,61	140,19
3	15,55	31,10	46,66	62,21	77,76	93,31	108,86	124,42	139,97
4	15,53	31,06	46,58	62,11	77,64	93,17	108,70	124,22	139,75
64,5	15,50	31,01	46,51	62,02	77,52	93,02	108,53	124,03	139,53
6	15,48	30,96	46,44	61,92	77,40	92,88	108,36	123,84	139,32
7	15,46	30,91	46,37	61,82	77,28	92,74	108,19	123,65	139,10
8	15,43	30,86	46,30	61,73	77,16	92,59	108,02	123,46	138,89
9	15,41	30,82	46,22	61,63	77,04	92,45	107,86	123,27	138,67
65,0	15,38	30,77	46,15	61,54	76,92	92,31	107,69	123,08	138,40
1	15,36	30,72	46,08	61,44	76,80	92,17	107,53	122,89	138,25
2	15,34	30,67	46,01	61,35	76,69	92,02	107,36	122,70	138,04
3	15,31	30,63	45,94	61,26	76,57	91,88	107,20	122,51	137,83
4	15,29	30,58	45,87	61,16	76,45	91,74	107,03	122,32	137,61
65,5	15,27	30,53	45,80	61,07	76,34	91,60	106,87	122,14	137,40
6	15,24	30,49	45,73	60,96	76,22	91,46	106,71	121,95	137,20
7	15,22	30,44	45,66	60,88	76,10	91,32	106,54	121,77	136,99
8	15,20	30,40	45,59	60,79	75,99	91,19	106,38	121,58	136,78
9	15,17	30,35	45,52	60,70	75,87	91,05	106,22	121,40	136,57
66,0	15,15	30,30	45,45	60,61	75,76	90,91	106,06	121,21	136,36
1	15,13	30,26	45,39	60,51	75,64	90,77	105,90	121,03	136,16
2	15,11	30,21	45,32	60,42	75,53	90,63	105,74	120,85	135,95
3	15,08	30,17	45,25	60,33	75,41	90,50	105,58	120,66	135,75
4	15,06	30,12	45,18	60,24	75,30	90,36	105,42	120,48	135,54
66,5	15,04	30,08	45,11	60,15	75,19	90,23	105,26	120,30	135,34
6	15,02	30,03	45,05	60,06	75,08	90,09	105,11	120,12	135,14
7	14,99	29,99	44,98	59,97	74,96	89,96	104,95	119,94	134,93
8	14,97	29,94	44,91	59,88	74,85	89,82	104,79	119,76	134,73
9	14,95	29,90	44,84	59,79	74,74	89,69	104,63	119,58	134,53

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
67,0	14,93	29,85	44,78	59,70	74,63	89,55	104,48	119,40	134,33
1	14,90	29,81	44,71	59,61	74,52	89,42	104,32	119,23	134,13
2	14,88	29,76	44,64	59,52	74,40	89,29	104,17	119,05	133,93
3	14,86	29,72	44,58	59,44	74,29	89,15	104,01	118,87	133,73
4	14,84	29,67	44,51	59,35	74,18	89,02	103,86	118,69	133,53
67,5	14,81	29,63	44,44	59,26	74,07	88,89	103,70	118,52	133,33
6	14,79	29,59	44,38	59,17	73,96	88,76	103,55	118,34	133,14
7	14,77	29,54	44,31	59,08	73,86	88,63	103,40	118,17	132,94
8	14,75	29,50	44,25	59,00	73,75	88,50	103,24	117,99	132,74
9	14,73	29,46	44,18	58,91	73,64	88,37	103,09	117,82	132,55
68,0	14,71	29,41	44,12	58,82	73,53	88,24	102,94	117,65	132,35
1	14,68	29,37	44,05	58,74	73,42	88,11	102,79	117,47	132,16
2	14,66	29,33	43,99	58,65	73,31	87,98	102,64	117,30	131,96
3	14,64	29,28	43,92	58,57	73,21	87,85	102,49	117,13	131,77
4	14,62	29,24	43,86	58,48	73,10	87,72	102,34	116,96	131,58
68,5	14,60	29,20	43,80	58,39	72,99	87,59	102,19	116,79	131,39
6	14,58	29,15	43,73	58,31	72,89	87,46	102,04	116,62	131,20
7	14,56	29,11	43,67	58,22	72,78	87,34	101,89	116,45	131,00
8	14,53	29,07	43,60	58,14	72,67	87,21	101,74	116,28	130,81
9	14,51	29,03	43,54	58,06	72,57	87,08	101,60	116,11	130,62
69,0	14,49	28,99	43,48	57,97	72,46	86,96	101,45	115,94	130,43
1	14,47	28,94	43,42	57,89	72,36	86,83	101,30	115,77	130,25
2	14,45	28,90	43,35	57,80	72,25	86,71	101,16	115,61	130,06
3	14,43	28,86	43,29	57,72	72,15	86,58	101,01	115,44	129,87
4	14,41	28,82	43,23	57,64	72,05	86,46	100,86	115,27	129,68
69,5	14,39	28,78	43,17	57,55	71,94	86,33	100,72	115,11	129,50
6	14,37	28,74	43,10	57,47	71,84	86,21	100,57	114,94	129,31
7	14,35	28,69	43,04	57,39	71,74	86,08	100,43	114,78	129,12
8	14,33	28,65	42,98	57,31	71,63	85,96	100,29	114,61	128,94
9	14,31	28,61	42,92	57,22	71,53	85,84	100,14	114,45	128,76
70,0	14,29	28,57	42,86	57,14	71,43	85,71	100,00	114,29	128,57
1	14,27	28,53	42,80	57,06	71,33	85,59	99,86	114,12	128,39
2	14,25	28,49	42,74	56,98	71,23	85,47	99,72	113,96	128,21
3	14,22	28,45	42,67	56,90	71,12	85,35	99,57	113,80	128,02
4	14,20	28,41	42,61	56,82	71,02	85,23	99,43	113,64	127,84

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
70,5	14,18	28,37	42,55	56,74	70,92	85,11	99,29	113,48	127,66
6	14,16	28,33	42,49	56,66	70,82	84,99	99,15	113,31	127,48
7	14,14	28,29	42,43	56,58	70,72	84,87	99,01	113,15	127,30
8	14,12	28,25	42,37	56,50	70,62	84,75	98,87	112,99	127,12
9	14,10	28,21	42,31	56,42	70,52	84,63	98,73	112,83	126,94
71,0	14,08	28,17	42,25	56,34	70,42	84,51	98,59	112,68	126,76
1	14,06	28,13	42,19	56,26	70,32	84,39	98,45	112,52	126,58
2	14,04	28,09	42,13	56,18	70,22	84,27	98,31	112,36	126,40
3	14,03	28,05	42,08	56,10	70,13	84,15	98,18	112,20	126,23
4	14,01	28,01	42,02	56,02	70,03	84,03	98,04	112,04	126,05
71,5	13,99	27,97	41,96	55,94	69,93	83,92	97,90	111,89	125,87
6	13,97	27,93	41,90	55,87	69,83	83,80	97,77	111,73	125,70
7	13,95	27,89	41,84	55,79	69,74	83,68	97,63	111,58	125,52
8	13,93	27,86	41,78	55,71	69,64	83,57	97,49	111,42	125,35
9	13,91	27,82	41,72	55,63	69,54	83,45	97,36	111,27	125,17
72,0	13,89	27,78	41,67	55,56	69,44	83,33	97,22	111,11	125,00
1	13,87	27,74	41,61	55,48	69,35	83,22	97,09	110,96	124,83
2	13,85	27,70	41,55	55,40	69,25	83,10	96,95	110,80	124,65
3	13,83	27,66	41,49	55,33	69,16	82,99	96,82	110,65	124,48
4	13,81	27,62	41,44	55,25	69,06	82,87	96,69	110,50	124,31
72,5	13,79	27,59	41,38	55,17	68,97	82,76	96,55	110,34	124,14
6	13,77	27,55	41,32	55,10	68,87	82,64	96,42	110,19	123,97
7	13,76	27,51	41,27	55,02	68,78	82,53	96,29	110,04	123,80
8	13,74	27,47	41,21	54,95	68,68	82,42	96,15	109,89	123,63
9	13,72	27,43	41,15	54,87	68,59	82,30	96,02	109,74	123,46
73,0	13,70	27,40	41,10	54,79	68,49	82,19	95,89	109,59	123,29
1	13,68	27,36	41,04	54,72	68,40	82,08	95,76	109,44	123,12
2	13,66	27,32	40,98	54,64	68,31	81,97	95,63	109,29	122,95
3	13,64	27,29	40,93	54,57	68,21	81,86	95,50	109,14	122,78
4	13,62	27,25	40,87	54,50	68,12	81,74	95,37	108,99	122,62
73,5	13,61	27,21	40,82	54,42	68,03	81,63	95,24	108,84	122,45
6	13,59	27,17	40,76	54,35	67,93	81,52	95,11	108,70	122,28
7	13,57	27,14	40,71	54,27	67,84	81,41	94,98	108,55	122,12
8	13,55	27,10	40,65	54,20	67,75	81,30	94,85	108,40	121,95
9	13,53	27,06	40,60	54,13	67,66	81,19	94,72	108,25	121,79

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
74,0	13,51	27,03	40,54	54,05	67,57	81,08	94,59	108,11	121,62
1	13,50	26,99	40,49	53,98	67,48	80,97	94,47	107,95	121,46
2	13,48	26,95	40,43	53,91	67,39	80,86	94,34	107,82	121,29
3	13,46	26,92	40,38	53,84	67,29	80,75	94,21	107,67	121,13
4	13,44	26,88	40,32	53,76	67,20	80,65	94,09	107,53	120,97
74,5	13,42	26,85	40,27	53,69	67,11	80,54	93,96	107,38	120,81
6	13,40	26,81	40,21	53,62	67,02	80,43	93,83	107,24	120,64
7	13,39	26,77	40,16	53,55	66,93	80,32	93,71	107,10	120,48
8	13,37	26,74	40,11	53,48	66,84	80,21	93,58	106,95	120,32
9	13,35	26,70	40,05	53,40	66,76	80,11	93,46	106,81	120,16
75,0	13,33	26,67	40,00	53,33	66,67	80,00	93,33	106,67	120,00
1	13,32	26,63	39,95	53,26	66,58	79,89	93,21	106,52	119,84
2	13,30	26,60	39,89	53,19	66,49	79,79	93,09	106,38	119,68
3	13,28	26,56	39,84	53,12	66,40	79,68	92,96	106,24	119,52
4	13,26	26,53	39,79	53,05	66,31	79,58	92,84	106,10	119,36
75,5	13,25	26,49	39,74	52,98	66,23	79,47	92,72	105,96	119,21
6	13,23	26,46	39,68	52,91	66,14	79,37	92,59	105,82	119,05
7	13,21	26,42	39,63	52,84	66,05	79,26	92,47	105,68	118,89
8	13,19	26,39	39,58	52,77	65,96	79,16	92,35	105,54	118,73
9	13,18	26,35	39,53	52,70	65,88	79,05	92,23	105,40	118,58
76,0	13,16	26,32	39,47	52,63	65,79	78,95	92,11	105,26	118,42
1	13,14	26,28	39,42	52,56	65,70	78,84	91,98	105,12	118,27
2	13,12	26,25	39,37	52,49	65,62	78,74	91,86	104,99	118,11
3	13,11	26,21	39,32	52,42	65,53	78,64	91,74	104,85	117,96
4	13,09	26,18	39,27	52,36	65,45	78,53	91,62	104,71	117,80
76,5	13,07	26,14	39,22	52,29	65,36	78,43	91,50	104,58	117,65
6	13,05	26,11	39,16	52,22	65,27	78,33	91,38	104,44	117,49
7	13,04	26,08	39,11	52,15	65,19	78,23	91,26	104,30	117,34
8	13,02	26,04	39,06	52,08	65,10	78,12	91,15	104,17	117,19
9	13,00	26,01	39,01	52,02	65,02	78,02	91,03	104,03	117,04
77,0	12,99	25,97	38,96	51,95	64,94	77,92	90,91	103,90	116,88
1	12,97	25,94	38,91	51,88	64,85	77,82	90,79	103,76	116,73
2	12,95	25,91	38,86	51,81	64,77	77,72	90,67	103,63	116,58
3	12,94	25,87	38,81	51,75	64,68	77,62	90,56	103,49	116,43
4	12,92	25,84	38,76	51,68	64,60	77,52	90,44	103,36	116,28

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
77,5	12,90	25,81	38,71	51,61	64,52	77,42	90,32	103,23	116,13
6	12,89	25,77	38,66	51,55	64,43	77,32	90,21	103,09	115,98
7	12,87	25,74	38,61	51,48	64,35	77,22	90,09	102,96	115,83
8	12,85	25,71	38,56	51,41	64,27	77,12	89,97	102,83	115,68
9	12,84	25,67	38,51	51,35	64,18	77,02	89,86	102,70	115,53
78,0	12,82	25,64	38,46	51,28	64,10	76,92	89,74	102,56	115,38
1	12,80	25,61	38,41	51,22	64,02	76,82	89,63	102,43	115,24
2	12,79	25,58	38,36	51,15	63,94	76,73	89,51	102,30	115,09
3	12,77	25,54	38,31	51,09	63,86	76,63	89,40	102,17	114,94
4	12,76	25,51	38,27	51,02	63,78	76,53	89,29	102,04	114,80
78,5	12,74	25,48	38,22	50,96	63,69	76,43	89,17	101,91	114,65
6	12,72	25,45	38,17	50,89	63,61	76,34	89,06	101,78	114,50
7	12,71	25,41	38,12	50,83	53,53	76,24	88,95	101,65	114,36
8	12,69	25,38	38,07	50,76	63,45	76,14	88,83	101,52	114,21
9	12,67	25,35	38,02	50,70	63,37	76,05	88,72	101,39	114,07
79,0	12,66	25,32	37,97	50,63	63,29	75,95	88,61	101,27	113,92
1	12,64	25,28	37,93	50,57	63,21	75,85	88,50	101,14	113,78
2	12,63	25,25	37,88	50,51	63,13	75,76	88,38	101,01	113,64
3	12,61	25,22	37,83	50,44	63,05	75,66	88,27	100,88	113,49
4	12,59	25,19	37,78	50,38	62,97	75,57	88,16	100,76	113,35
79,5	12,58	25,16	37,74	50,31	62,89	75,47	88,05	100,63	113,21
6	12,56	25,13	37,69	50,25	62,81	75,38	87,94	100,50	113,07
7	12,55	25,09	37,64	50,19	62,74	75,28	87,83	100,38	112,92
8	12,53	25,06	37,59	50,13	62,66	75,19	87,72	100,23	112,78
9	12,52	25,03	37,55	50,06	62,58	75,09	87,61	100,13	112,64
80,0	12,50	25,00	37,50	50,00	62,50	75,00	87,50	100,00	112,50

Tabelle II.

Wärmemengen zur Erwärmung eines Kilogramms Eisen von 0° auf T° C.

T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.
10	1,06	300	35,31	330	39,31	360	43,40	390	47,59
11	1,17	301	35,44	331	39,44	361	43,54	391	67,73
12	1,28	302	35,58	332	39,57	362	43,67	392	47,87
13	1,38	303	35,71	333	39,71	363	43,81	393	48,02
14	1,49	304	35,84	334	39,85	364	43,95	394	48,16
15	1,60	305	35,97	335	39,98	365	44,09	395	48,30
16	1,70	306	36,10	336	40,12	366	44,23	396	48,44
17	1,81	307	36,24	337	40,25	367	44,37	397	48,58
18	1,92	308	36,37	338	40,39	368	44,51	398	48,73
19	2,02	309	36,50	339	40,52	369	44,64	399	48,87
20	2,13	310	36,63	340	40,66	370	44,78	400	49,01
21	2,24	311	36,77	341	40,79	371	44,92	401	49,15
22	2,35	312	36,90	342	40,93	372	45,06	402	49,30
23	2,45	313	37,03	343	41,07	373	45,20	403	49,44
24	2,56	314	37,16	344	41,20	374	45,34	404	49,58
25	2,67	315	37,30	345	41,34	375	45,48	405	49,73
26	2,78	316	37,43	346	41,48	376	45,62	406	49,87
27	2,88	317	37,56	347	41,61	377	45,76	407	50,01
28	2,99	318	37,70	348	41,75	378	45,90	408	50,16
29	3,10	319	37,83	349	41,89	379	46,04	409	50,30
30	3,21	320	37,96	350	42,02	380	46,18	410	50,44
31	3,32	321	38,10	351	42,16	381	46,32	411	50,59
32	3,42	322	38,23	352	42,30	382	46,46	412	50,73
33	3,53	323	38,37	353	42,43	383	46,60	413	50,88
34	3,64	324	38,50	354	42,57	384	46,74	414	51,02
35	3,75	325	38,63	355	42,71	385	46,88	415	51,17
36	3,86	326	38,77	356	42,85	386	47,03	416	51,31
37	3,96	327	38,90	357	42,98	387	47,17	417	51,45
38	4,07	328	39,04	358	43,12	388	47,31	418	51,60
39	4,18	329	39,17	359	43,26	389	47,45	419	51,74
40	4,29								

T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.
420	51,89	455	57,04	490	62,35	625	84,37	800	116,99
421	52,03	456	57,19	491	62,50	630	85,24	805	118,00
422	52,18	457	57,34	492	62,66	635	86,11	810	119,01
423	52,33	458	57,49	493	62,81	640	86,98	815	120,02
424	52,47	459	57,64	494	62,97	645	87,86	820	121,04
425	52,62	460	57,79	495	63,12	650	88,74	825	122,07
426	52,76	461	57,94	496	63,28	655	89,62	830	123,09
427	52,91	462	58,09	497	63,43	660	90,51	835	124,13
428	53,05	463	58,24	498	63,59	665	91,40	840	125,16
429	53,20	464	58,39	499	63,74	670	92,30	845	126,20
430	53,35	465	58,54	500	63,90	675	93,20	850	127,25
431	53,49	466	58,69	505	64,67	680	94,10	855	128,30
432	53,64	467	58,84	510	65,45	685	95,01	860	129,35
433	53,79	468	59,00	515	66,24	690	95,92	865	130,41
434	53,93	469	59,15	520	67,03	695	96,83	870	131,47
435	54,08	470	59,30	525	67,82	700	97,75	875	132,54
436	54,23	471	59,45	530	68,61	705	98,68	880	133,61
437	54,37	472	59,60	535	69,41	710	99,60	885	134,69
438	54,52	473	59,75	540	70,21	715	100,54	890	135,77
439	54,67	474	59,90	545	71,02	720	101,47	895	136,86
440	54,82	475	60,06	550	71,82	725	102,41	900	137,95
441	54,96	476	60,21	555	72,64	730	103,35	905	139,04
442	55,11	477	60,36	560	73,45	735	104,30	910	140,14
443	55,26	478	60,51	565	74,27	740	105,25	915	141,25
444	55,41	479	60,67	570	75,09	745	106,21	920	142,36
445	55,55	480	60,82	575	75,92	750	107,17	925	143,47
446	55,70	481	60,97	580	76,75	755	108,13	930	144,59
447	55,85	482	61,12	585	77,58	760	109,10	935	145,71
448	56,00	483	61,28	590	78,42	765	110,07	940	146,84
449	56,15	484	61,43	595	79,26	770	111,05	945	147,98
450	56,30	485	61,58	600	80,10	775	112,03	950	149,11
451	56,45	486	61,74	605	80,95	780	113,01	955	150,26
452	56,60	487	61,89	610	81,80	785	114,00	960	151,40
453	56,74	488	62,04	615	82,65	790	114,99	965	152,55
454	56,89	489	62,20	620	83,51	795	115,99	970	153,71

T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.
975	154,87	1000	160,76	1050	172,89	1100	185,55	1150	198,73
980	156,04	1010	163,14	1060	175,38	1110	188,14	1160	201,43
985	157,21	1020	165,55	1070	177,89	1120	190,76	1170	204,15
990	158,39	1030	167,98	1080	180,42	1130	193,39	1180	206,90
995	159,57	1040	170,43	1090	182,97	1140	196,05	1190	209,66
								1200	212,45

V.

Leuchtgas.

Uebersicht. In der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen — diese allein kommt für den Grossbetrieb in Betracht — unterliegt zunächst der Rohstoff, die Steinkohle einer Beaufsichtigung. Ferner muss im Betrieb das Rohgas, besonders die Wirksamkeit der Scrubber und die Reinigungsmasse ständig controllirt werden. Von den Erzeugnissen werden das fertige Gas, sog. „Strassengas", häufig auch das Gaswasser und die Koks geprüft (s. das Nähere in den Uebersichten der drei Capitel „Rohstoff", „Betrieb", „Erzeugniss").

Rohstoff. Steinkohle. [1]) Diese besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und mineralischen Bestandtheilen. Letztere bestehen aus kieselsauren, schwefelsauren, phosphorsauren und Schwefelmetallen. Die Bestimmung des Schwefels ist die wichtigste.

Kohlenstoff und Wasserstoff. Diese werden nach den bekannten Methoden der Elementaranalyse und zwar durch Verbrennung der Kohle im Sauerstoffstrom, im beiderseitig offenen Rohr bestimmt. Man verwendet zu der Probe ungefähr 0,4 g Kohle, welche 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 100 bis 120° getrocknet ist. Zur Bindung der flüchtigen Verbrennungsproducte des Schwefels bringt man in den vorderen Theil der Röhre eine 10 cm lange Schicht eines vorher geschmolzenen Gemenges von 9 Thln. sogenannten neutralen und 1 Thl. sogenannten sauren chromsauren Kaliums, welche bis zum schwachen dunklen Rothglühen erhitzt wird.

Stickstoff. Den Gehalt an diesem findet man durch Verbrennen von 5 g Substanz mit Natronkalk nach dem Will und Varentrapp'schen Verfahren. (Das Nähere s. im Capitel „Handelsdünger".)

Schwefel. Die Bestimmung wird nach der von Eschka [2]) angegebenen Methode ausgeführt. Man mischt etwa 1 g der möglichst fein

[1]) Vergl. auch S. 13 ff.

[2]) Zeitschrift f. anal. Chem. 13. 344, und Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., 2. Bd. 84.

gepulverten Kohle in einem Platintiegel durch Umrühren mit einem Glasstäbchen mit 1 g gebrannter Magnesia und 0,5 g wasserfreiem Natriumcarbonat. Den schiefliegenden, unbedeckten Tiegel erhitzt man schwach über einer Weingeistflamme, so dass nur die untere Hälfte desselben glüht. Während der $^3/_4$ bis 1 Stunde dauernden Verbrennung rührt man zuweilen, um dieselbe zu beschleunigen, mit einem Platindraht um; die Masse ist dann bräunlich bis gelblich geworden. Man lässt erkalten und mischt, um eine vollständige Verbrennung und namentlich die Umwandlung der schwefligsauren Salze in schwefelsaure zu erreichen, mit 0,5 bis 1 g wasserfreiem Ammonnitrat und erhitzt den geschlossenen Tiegel während 5 bis 10 Minuten zum Glühen. Die erkaltete, noch pulverförmige Masse wird dann in ein Becherglas geschüttet; man spült den Tiegel mit Wasser aus, verdünnt auf ungefähr 150 ccm, erwärmt, filtrirt das Ungelöste ab, setzt zu dem Filtrat Salzsäure in geringem Ueberschuss und fällt die Schwefelsäure mit Bariumchlorid. 1 g SO_2 . O_2Ba = 0,13734 g S.

Soll noch untersucht werden, wie viel Schwefel in der Kohle als Sulfat (grösstentheils Calciumsulfat) enthalten ist, so kocht man 10 g der feingepulverten Substanz 24 Stunden lang mit einer Lösung von 10 g Natriumcarbonat in Wasser, filtrirt, übersättigt das Filtrat, welches die Schwefelsäure des Calciumsulfats enthält, mit Salzsäure und fällt wieder mit Bariumchlorid.

Gesammtaschenmenge. Diese findet man nach Muck, indem man etwa 1 g fein geriebene Kohle im Platintiegel abwägt, auf derselben etwas Spiritus abbrennt, um die Masse poröser zu machen, und hierauf vorsichtig den offenen, schief gelegten Tiegel unter Vermeidung der Verkokung erhitzt. Die vollständige Verbrennung der letzten Kohlentheilchen wird erreicht, indem man nach dem Erkalten von Neuem mit Spiritus befeuchtet, denselben abbrennt und hierauf wieder zum Glühen erhitzt.

Betrieb. *Uebersicht.* Die Untersuchung erstreckt sich auf die Bestimmung von Ammoniak, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Theer im Rohgase an verschiedenen Stellen der Betriebsapparate. Zur Beurtheilung, ob die Reinigung rationell geleitet sei, dienen ferner regelmässige Untersuchungen der dazu verwandten Materialien, nämlich der Reinigungsmasse und des Gaswassers.

Rohgas. *Ammoniak.* Qualitativ weist man das Ammoniak nach, indem man das Gas über rothes Lackmuspapier streichen lässt; quantitativ bestimmt man dasselbe maassanalytisch, indem man es durch eine gemessene Menge $^1/_1$ oder $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure absorbirt und die überschüssige Säure durch Normalalkali zurücktitrirt. Als Indicator eignet sich am besten Fluorescein. Der Farbenumschlag desselben ist sehr deutlich — selbst bei starker Verunreinigung der Flüssigkeit mit Theer — und wird auch nicht durch die Anwesenheit von Kohlensäure be-

einträchtigt. Man färbe die Lösung nicht zu stark und stelle sie auf einen Bogen schwarzen Glanzpapiers. Fig. 21 zeigt die von Tieftrunk[1]) angegebene Anordnung der Apparate. Die Absorptionsflüssigkeit ist zum

Fig. 21.

grössten Theil in der vorderen Waschflasche enthalten, zum kleineren in dem darauf befindlichen Waschaufsatze. Statt des leicht zerbrechlichen Aufsatzes kann man auch eine zweite Waschflasche anwenden, welche dieselbe Höhe wie die erste und circa 2 cm Durchmesser hat. Die darauf folgende Woulf'sche Flasche ist mit einer Lösung von Bleiacetat in Wasser gefüllt und dient zur Absorption des Schwefelwasserstoffs; in dem mit loser Watte gefüllten 1 cm weiten und 10 cm langen U-Rohr wird der Theer zurückgehalten. Das von allen übrigen Verunreinigungen befreite Gas gelangt so in einem Experimentirgaszähler zur Messung, welcher bei Beobachtung in einer Minute den stündlichen Durchgang abzulesen gestattet. Da das Gas in den meisten Betriebsapparaten unter geringerem als atmosphärischem Druck steht, so muss man hinter dem Gasmesser das Absaugen durch einen Aspirator oder eine Wasserluftpumpe bewirken. Man regulirt durch den Mikrometerhahn des Gaszählers die Geschwindigkeit des Gases so, dass etwa 20 bis 30 l in der Stunde die Apparate passiren. Bei Untersuchungen hinter der Vorlage und den Condensatoren genügt es in der Regel, wenn man in die Waschflasche 25 ccm und in den Aufsatz 5 ccm Normalschwefelsäure bringt, vor und hinter den Scrubbern wende man 50 und 5 ccm $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure an, vorausgesetzt, dass man 20 bis 25 l Gas durchsaugt. Es empfiehlt sich, die Apparate

[1]) Anl. zur Untersuchung der Industriegase von Cl. Winkler, 75 und 285.

nicht zu weit entfernt von der Stelle anzubringen, wo das Gas entnommen wird, da in langen Leitungen Condensation von Dämpfen und daher Verringerung des Ammoniakgehaltes stattfinden kann; namentlich sind längere Eisenrohrleitungen zu vermeiden. Nach Beendigung der Absorption spült man den Inhalt des Aufsatzes in die Waschflasche und titrirt mit Normalalkali. Sollte die Flüssigkeit zu stark mit Theer verunreinigt sein, so dass die Farbenänderung dadurch verdeckt würde, so bringt man das Ganze in einen $^1/_4$-Liter-Kolben, füllt bis zur Marke auf, schüttelt gut um, filtrirt durch ein trocknes Filter in einen trocknen Kolben, misst 50 oder 100 ccm von dem Filtrat ab und titrirt diese.

Das gefundene Ammoniak berechnet man in Grammen auf gereinigtes Gas (Strassengas), meistens auf 100 cbm von mittlerer Temperatur (10°C.), unter Berücksichtigung des Barometerstandes, der Temperatur des gemessenen Gases und des Minusdruckes, unter welchem es zur Messung gelangte. Die Temperatur ist annähernd die der Luft in der Nähe des Gasmessers, der Minusdruck ist durch ein am Ausgange des Zählers angebrachtes Manometer zu ermitteln. Zur Reduction des Volumens auf ein anderes von bestimmter Temperatur und 760 mm Barometerstand dient die Formel:

$$V = V' \frac{(B - f')}{(760 - f)} \frac{(273 + t)}{(273 + t')},$$

in welcher bedeutet: V' das ursprüngliche Volumen, gemessen bei der Temperatur t'; f' die Tension des Wasserdampfes bei dieser Temperatur; B den Barometerstand, vermindert um den am Ausgange des Zählers gemessenen Minusdruck in mm Quecksilbersäule; V das gesuchte Volumen bei 760 mm Barometerstand und der Temperatur t; f die Tension des Wasserdampfes bei dieser Temperatur. Man kann jedoch auch häufig, ohne einen bedeutenden Fehler zu machen, alle diese Correctionen fortlassen.

Zur Controle der Scrubberthätigkeit hat Tieftrunk[1]) eine Methode beschrieben, welche weniger die absoluten Zahlen angiebt, als vielmehr die Grenzen, innerhalb welcher sich der Ammoniakgehalt des Gases hinter den Scrubbern bei guter Functionirung derselben bewegt. Die Anordnung der Apparate ist im Wesentlichen dieselbe, wie vorher beschrieben. Man ersetzt nur die Waschflasche mit Aufsatz durch einen 15 cm hohen und 2 cm weiten Absorptionscylinder, in den man 4 ccm mit Rosolsäure schwach gefärbter $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure bringt. An Stelle des Gaszählers wird ein Aspirator von 20 l Inhalt angewandt, welcher zur Regulirung des Wasserabflusses mit einem Mikrometerhahn versehen ist. Die Durchgangsgeschwindigkeit des Gases beträgt 15 bis 20 l pro Stunde; die dazu nöthige Stellung des Mikrometerhahns ermittelt man durch einmalige, versuchsweise Einschaltung eines Experimentirgasmessers. Statt des Aspirators kann man sich auch eines Gasmessers

[1]) Journal f. Gasbeleuchtung 1878, 298.

mit selbstthätiger Absperrvorrichtung bedienen, welche so eingestellt wird, dass nach einem Durchgange von 20 l die Absperrung eintritt.

Die Schwefelsäure wird rosenroth gefärbt werden, wenn in 100 cbm Gas mehr als 34 g Ammoniak enthalten sind, denn bei Sättigung von 4 ccm $^1/_{10}$ Normalsäure sind in 20 l Gas 0,0068 g, also in 100 cbm 0,0068 × 5000 = 34 g Ammoniak. Ist die Säure nicht gefärbt worden, so kann man von Neuem 20 l durchleiten; bei dann eintretender Färbung sind 17 bis 34 g Ammoniak im Gase vorhanden.

Fig. 22.

Kohlensäure. Diese wird (qualitativ) nachgewiesen, indem man das Gas durch ammoniakalische Calciumchloridlösung leitet.

Zur quantitativen Bestimmung bedient man sich am besten des von Rüdorff[1]) angegebenen Apparates. Eine dreihalsige Flasche *g* trägt vermittelst eingeschliffener durchbohrter Stöpsel in der Mitte die in $^1/_{10}$ ccm getheilte Hahnbürette *P*, an der einen Seite das Manometer *M* mit dem Zweiweghahn *t* und an der anderen Seite oben den Hahn *s* mit rechtwinklig gebogenem Glasrohr und unten ein fast bis zum Boden der Flasche reichendes Glasrohr. Ver-

[1]) Journal f. Gasbeleuchtung 1865, No. 8; Dingl. pol. J. 178, 448; Ber. d. deutsch. chem. G. 1880, 150; Anleit. zur Untersuchung d. Industriegase von Cl. Winkler, 2. Bd. 116.

mittelst des Zweiweghahns *t* kann das Gefäss *g* sowohl mit der äusseren Luft als auch mit dem Manometer in Verbindung gesetzt werden. Letzteres ist mit einer leicht beweglichen Flüssigkeit, Wasser oder Schwefelsäure vom specif. Gewicht 1,300, gefüllt. Der Inhalt der Flasche beträgt ungefähr 1 l und wird durch Auswägen mit Wasser von bekannter Temperatur bestimmt. Um den Einfluss von Temperaturschwankungen zu vermeiden, kann man die Flasche *g* noch in ein Gefäss mit Wasser von Zimmertemperatur stellen.

Um den Versuch auszuführen, leitet man durch den Apparat bis zum vollständigen Verdrängen der Luft, wozu ungefähr das sechsfache Volumen genügt, Leuchtgas, welches vorher zur Wegnahme von Schwefelwasserstoff und Ammoniak eine schwach essigsaure Lösung von Bleiacetat passirt hat; man schliesst dann zuerst den Ableitungshahn *t* und hierauf den Zuleitungshahn *s*. Nach 3 Minuten hat das Gas die Temperatur der Umgebung angenommen, man stellt durch momentanes Oeffnen des Hahnes *s* in dem Gefässe den Druck der Atmosphäre her, was nach entsprechender Stellung des Hahnes *t* durch den gleich hohen Flüssigkeitsstand im Manometer angezeigt wird. Lässt man nun vorsichtig tropfenweise aus der Bürette Kalilauge von 1,205 specif. Gewicht einfliessen, so zeigt das Manometer zuerst Ueberdruck an, welcher sich jedoch bald in Folge der Absorption in Unterdruck verwandelt. Man fährt mit dem Einlassen von Kalilauge so lange fort, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist und nach einigem Warten nicht mehr gestört wird. In der Flasche ist die absorbirte Kohlensäure durch ein gleiches, an der Bürette direct ablesbares Volumen Kalilauge ersetzt worden; der Procentgehalt des Gases an Kohlensäure kann dann leicht berechnet werden.

Schwefelwasserstoff. Um diesen (qualitativ) nachzuweisen, lässt man das Gas durch eine Lösung von Bleiacetat oder über ein Papier strömen, welches mit dieser Lösung getränkt ist. Da die Luft in den Betriebsräumen selten von Schwefelwasserstoff frei ist, so empfiehlt es sich, bei Anwendung von Bleipapier dieses in ein, an einem Ende zu einer Spitze ausgezogenes, Glasröhrchen zu bringen und letzteres durch einen Gummischlauch mit dem Ausströmungshahn zu verbinden.

Behufs (quantitativer) Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege saugt man das Gas vermittelst eines Aspirators oder einer Luftpumpe durch eine Auflösung von Silbernitrat in verdünntem Ammoniak. Die Lösung ist in zwei Waschflaschen vertheilt und der Gasstrom ist so zu reguliren, dass in der zweiten Flasche nur sehr wenig Schwefelsilber ausgeschieden wird. Sehr theerreiches Gas leitet man vorher durch ein mit loser Watte gefülltes Rohr. Nachdem das Gas durch schwach angesäuertes Wasser von Ammoniak befreit ist, wird es wieder mittelst eines Experimentirgaszählers gemessen. Den Inhalt der Waschflaschen spült man in ein Becherglas, säuert mit Salpetersäure etwas an, filtrirt auf ein gewogenes, bei 100° getrocknetes Filter, wäscht gut aus und trocknet wieder

bei 100°. Sollte an den Wänden der Flasche etwas Silbersulfid haften geblieben sein, so kann man dasselbe in erwärmter Salpetersäure auflösen, von Neuem mit Schwefelwasserstoff fällen und zu dem bereits ausgewaschenen Niederschlag hinzufügen. Zur Controle führt man das Silbersulfid in metallisches Silber über, indem man den Niederschlag vom Filter löst, letzteres für sich an der Luft verbrennt und beides zusammen im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome erhitzt:

1 g Ag_2S = 0,1371 g H_2S = 90,91 ccm H_2S
1 g Ag = 0,1574 g H_2S = 103,33 ccm H_2S.

Massanalytisch wird der Schwefelwasserstoff mit ammoniakalischer Zinklösung[1]) bestimmt. Die sonst sehr gebräuchlichen Methoden und speciell die von Mohr angegebene, bei denen Jod in Anwendung kommt, eignen sich hier nicht, da das Jod auf einige aus dem Gase absorbirte Bestandtheile oxydirend einwirkt. Die Zinklösung ist $^1/_{10}$ normal und wird bereitet, indem man 3,253 g Zink in Säure auflöst, mit Ammoniak versetzt, bis Alles wieder gelöst worden ist, und zu 1 l auffüllt. Als Indicator eignet sich am besten Kobaltpapier, welches man durch Tränken von schwedischem Filtrirpapier mit einer Auflösung von 0,350 g Kobaltchlorür in 100 ccm Wasser erhält. Ein Tropfen einer schwefelwasserstoffhaltigen Lösung erzeugt auf diesem Papier, sobald er aufgesaugt ist, einen schwarzen oder grauen Ring.

Man absorbirt den Schwefelwasserstoff durch eine stark concentrirte Kalilösung, leitet das Gas hierauf durch ein Watterohr zur Zurückhaltung des Theeres, dann durch eine schwach essigsaure Lösung von Bleiacetat, welche anzeigt, ob aller Schwefelwasserstoff absorbirt ist und die mitgeführten Ammoniakdämpfe aufnimmt und misst schliesslich das Volum des Gases in einem Zähler. Bei Anwendung von ungefähr 150 ccm Kalilösung in zwei Waschflaschen darf die Geschwindigkeit des Gasstromes höchstens 10 l in der Stunde betragen. Nachdem 20 l durch den Apparat gesaugt sind, spült man die alkalische Flüssigkeit in einen $^1/_2$-Liter-Kolben, füllt bis zur Marke auf und schüttelt um. Aus dem Kolben pipettirt man 100 ccm in ein Becherglas und lässt dazu aus einer Bürette so lange Zinklösung fliessen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf Kobaltpapier keinen grauen Ring mehr erzeugt. Hat man vielleicht 26 ccm gebraucht, so setzt man zu neuen 100 ccm der alkalischen Flüssigkeit direct 24 ccm Zinklösung und dann je $^1/_{10}$ ccm, bis der graue Ring verschwindet. 1 ccm Zinklösung = 0,0017 gr H_2S.

Den Rüdorff'schen Apparat (S. 85) kann man ebenfalls zur volumetrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs verwenden. Das eine Mal füllt man den Apparat mit Gas, welches mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser passirt hat, also noch Schwefelwasserstoff und Kohlensäure enthält, und bestimmt beide Bestandtheile zusammen; das andere Mal befreit man das Gas vorher von Schwefelwasserstoff und bestimmt allein die

[1]) Mohr, Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode, 450. 5. Aufl.

Kohlensäure. Aus den gefundenen Zahlen lässt sich der procentische Volumgehalt an Schwefelwasserstoff berechnen.

Von Wählert[1]) ist ein Apparat zur gleichzeitigen Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure beschrieben worden, auf den jedoch hiermit nur verwiesen werden soll.

Theer. Man prüft hierauf qualitativ, indem man das Gas gegen ein in etwa 2 cm Entfernung von der Ausströmungsöffnung gehaltenes Blatt weisses Papier strömen lässt; bei Anwesenheit von Theer wird binnen kurzer Zeit ein schwarzer runder Fleck erzeugt.

Zur quantitativen Bestimmung ist von Tieftrunk[2]) eine Methode angegeben worden. Der Glascylinder *a*, Fig. 23, hat eine Messingfassung, mit welcher der aufgeschliffene und etwas mit Talg befettete

Fig. 23.

Deckel *b* durch Klemmschrauben *k* luftdicht verbunden werden kann. An dem Eingangsrohr *c* hängt vermittelst eines Gummischlauches das fast bis zum Boden des Gefässes reichende Rohr *g*. Dasselbe trägt sechs lose aufgeschobene Glocken aus Messingblech, welche in einer Entfernung von 5 mm mit mehreren Reihen von 1,5 mm weiten Löchern versehen sind. Beim Gebrauche wird das Gefäss *a* so weit mit Alkohol von 30 bis 35° Tralles gefüllt, dass die Glocken vollständig bedeckt sind. Beim Durchdringen des Gases durch die einzelnen Löcher wird der Theer mechanisch zurückgehalten; die letzten Reste desselben werden in dem mit loser Watte gefüllten U-Rohre *f* abgeschieden. Die darauf folgende

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 7, 58.
[2]) Anal. zur Untersuchung der Industriegase von Cl. Winkler. 2. Bd., 51.

tubulirte Flasche enthält unten eine Schicht *o* von Indiafaser, darüber eine Scheibe Filtrirpapier und darauf ruhend Reinigungsmasse, Raseneisenerz, welches den Schwefelwasserstoff aufnimmt. Vor dem Gebrauche muss man 10 Minuten lang Gas durch die Flasche strömen lassen, um die Oberflächenanziehung der Masse zu erschöpfen. Von *p* führt ein Gummischlauch zu einem Gaszähler und einer dahinter befindlichen Wasserstrahlpumpe.

Der Apparat wird direct an der Entnahmestelle des Gases angebracht, oder, falls dies nicht möglich ist, mit derselben mittelst eines vorher gewogenen, nach dem Apparate zu geneigten Glasrohres verbunden. Dieses Rohr muss dann nach dem Versuche natürlich wieder gewogen werden. Je nach dem Ort der Entnahme ist die Geschwindigkeit und das Quantum des Gases verschieden zu wählen. Vor den Condensatoren wendet man 250 l Gas an mit einer Geschwindigkeit von 30 bis 40 l pro Stunde, vor und nach den Scrubbern 500 l mit einer Geschwindigkeit von 50 bis 60 l.

Nach Beendigung des Versuches nimmt man den Deckel *b* ab, befreit durch Abspritzen mit Alkohol von 30 bis 38° Tralles die Glocken so weit wie möglich von dem anhaftenden Theer und fügt denselben zu dem im Gefässe befindlichen hinzu. Man lässt 12 Stunden absitzen und filtrirt dann auf ein trockenes gewogenes Filter unter Zuhülfenahme der Luftpumpe. Letztere wird abgestellt, wenn man den Theer aufs Filter bringt. Die alkoholische Flüssigkeit lässt man gut abtropfen, bringt das Filter nebst Inhalt in eine tarirte Glasschale mit steilen Wänden, stellt diese 12 Stunden in einen Exsiccator und wägt dann.

Die in dem Rohre *f* befindliche Watte wird, falls sie gefärbt sein sollte, mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Das Filtrat lässt man in eine tarirte Glasschale tropfen und verdunstet dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur im Luftzuge. Das Gewicht des zurückbleibenden Theeres wird ohne Berücksichtigung der geringen Menge mit verflüchtigter Dämpfe zu dem vorher gefundenen hinzugefügt. Da in der Flasche *a* und auf den Glocken eine geringe Menge Theer haften geblieben ist, so saugt man, um diese in Rechnung zu bringen, durch die geschlossene Flasche so lange getrocknete Luft, bis alle Feuchtigkeit verschwunden ist, und bestimmt die Gewichtszunahme des vor Anstellung des Versuches gewogenen Apparates. Zu allen Wägungen verwendet man eine Wage, welche bei 1 kg Belastung noch 0,01 g anzeigt. Die gefundenen Resultate sind zweckmässig in Kilogramm pro 1000 cbm Gas anzugeben.

Reinigungsmasse. *Uebersicht.* Zur Reinigung des Leuchtgases benutzt man jetzt fast ausschliesslich Raseneisenerz, welches man zur Auflockerung mit Sägespähnen versetzt. Das Raseneisenerz wird nach einer der im Abschnitt „Metalle“ angegebenen Methoden untersucht.

In der gebrauchten regenerirten Masse kommen für die Untersuchung in Betracht: Schwefel, Eisenoxyd, Eisenoxydul,

Cyanverbindungen des Eisens, Ammonsulfat und Ammonrhodanid.

Schwefel[1]). Dieser wird durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff bestimmt. Man bedient sich dazu einer 0,9 cm weiten, 14 cm langen, im Drittel ihrer Länge zu einer 0,2 cm weiten Spitze ausgezogenen Glasröhre, die da, wo der weite Theil in den ausgezogenen übergeht, mit einem 1,5 cm langen, locker eingestampften Pfropfen von ausgeglühtem Asbest oder einer Schicht höchst feiner Glaswolle versehen ist. Diese Röhre wird mittelst eines durchbohrten Korkes auf einem gewogenen Kölbchen befestigt. Letzteres hat ungefähr 25 ccm Inhalt und trägt an seinem Halse ein seitliches Glasröhrchen, welches in ein trockenes, in ein Becherglas mit Wasser gestelltes, als Vorlage dienendes Reagensglas hineinragt. In die oben beschriebene Röhre bringt man 2 bis 3 g der fein gepulverten, bei 70 bis 80° getrockneten Masse und übergiesst sie mit ca. 10 ccm frisch destillirtem, reinem Schwefelkohlenstoff. Ist derselbe in das Kölbchen abgelaufen, so destillirt man ihn im Wasserbade bei 70 bis 80° in das Reagensglas ab und übergiesst damit von Neuem die Substanz. Diese Operation wiederholt man ungefähr sechs Mal. Der in dem Kölbchen nach der Destillation zurückbleibende Schwefel wird bis eben zum Schmelzen erhitzt oder einige Stunden bei 70 bis 80° getrocknet und dann gewogen.

War die Reinigungsmasse theerhaltig, was allerdings bei einem gut geleiteten Betriebe nicht vorkommt, so ist auch der extrahirte Schwefel theerhaltig, man muss ihn dann in Schwefelsäure überführen. Man bringt zu diesem Zweck einen aliquoten, fein gepulverten Theil desselben in einen geräumigen Kolben und oxydirt mit rother rauchender Salpetersäure, welche man in kleinen Portionen durch einen Trichter eingiesst, um eine allzu heftige Einwirkung und Verluste zu vermeiden. Man erhitzt hierauf auf einem Wasserbade längere Zeit bei 70 bis 80°, zuletzt zum Sieden. Ist sämmtlicher Schwefel gelöst, so wird die Lösung auf dem Wasserbade bis zu einem geringen Reste eingedampft und mit Salzsäure übergossen; man dampft von Neuem ein, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, und bestimmt die Schwefelsäure in bekannter Weise.

Auch auf trockenem Wege kann man die Ueberführung in Schwefelsäure bewirken. Man mengt den Schwefel in einer 40 bis 50 cm langen Röhre mit einem Gemenge von 1 Theil Kaliumchlorat und 6 bis 8 Theilen Natriumcarbonat, bringt vor diese Mischung noch eine Schicht desselben Gemenges und erhitzt in einem Verbrennungsofen, allmälig von vorn nach hinten vorgehend. Nach dem Erkalten löst man die Salzmasse in Wasser auf, säuert mit Salzsäure an, dampft zur Trockne ab, löst wieder in Wasser, filtrirt die vom Glase herrührende Kieselsäure ab und bestimmt in dem Filtrat die Schwefelsäure.

[1]) Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., 2. Bd. 299. Rose, Quant. Analyse, 6. Aufl. 738.

Eisen. Gesammteisengehalt der Masse mit Einschluss des an Cyan gebundenen. Um diesen zu erfahren, glüht man 2,5 g des getrockneten Pulvers in einem Porcellantiegel, erhitzt die geglühte Masse mit Salzsäure, bringt die Flüssigkeit in einen $^1/_4$-Liter-Kolben, füllt bis zur Marke auf und filtrirt durch ein trocknes Filter in einen trocknen Kolben. 100 ccm des Filtrats dampft man mit etwas Kaliumchlorat und Salzsäure ab, um alles Eisen in Oxyd überzuführen, löst den Rückstand unter Zusatz von Salzsäure wieder auf und titrirt mit Zinnchlorür.

Eisenoxyd und Eisenoxydul. Ferner löst man in 2,5 g Substanz das Eisenoxyd und -Oxydul mit Ausschluss der Cyanverbindungen des Eisens durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure, füllt in einen $^1/_4$-Liter-Kolben und verfährt wie vorhin.

Eisenoxyd. Zur Bestimmung dieses Bestandtheils erwärmt man 2,5 g direct im $^1/_4$-Liter-Kolben mit Glasstöpsel mit Salzsäure im Kohlensäurestrome, lässt in demselben erkalten, füllt mit luftfreiem Wasser auf, schliesst die Flasche, schüttelt um und lässt während einiger Stunden stehen. Von der überstehenden klaren Lösung pipettirt man 100 ccm ab und titrirt mit Zinnchlorür.

Cyan. Soll der Gehalt an Cyan festgestellt werden, so muss man dasselbe durch Verbrennen der Substanz mit Natronkalk in Ammoniak überführen. Von dem gefundenen Ammoniak muss das von dem Ammoniumsulfat und Ammonrhodanid herrührende abgezogen werden.

Ammonsulfat und -rhodanid. Man lässt 5 g Substanz ungefähr eine Stunde mit Wasser im $^1/_2$-Liter-Kolben stehen, füllt dann auf, schüttelt um und filtrirt durch ein trocknes Filter. In 100 ccm des Filtrats bestimmt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure direct, während man andere 100 ccm zur Oxydation des Ammonrhodanids zuerst mit Bromwasser versetzt. Der im zweiten Falle gefundene Ueberschuss von Baryumsulfat wird auf Rhodanwasserstoffsäure berechnet. 1 g $SO_2 \cdot O_2 Ba$ = 0,25322 H Cy S.

Ammoniak[1]). Man bringt 100 ccm des obigen Filtrats in eine Retorte, versetzt mit Kalkmilch oder Magnesia, und destillirt ungefähr $^2/_3$ des Flüssigkeitsvolums ab. Die Destillationsproducte leitet man durch einen Liebig'schen Kühler in eine mit einer abgemessenen Menge Normalschwefelsäure gefüllte Vorlage und von dort in ein U-Rohr, welches ebenfalls eine geringe Menge Schwefelsäure enthält. Die überschüssig angewandte Schwefelsäure titrirt man mit Normalalkali zurück. Als Indicator wählt man Rosolsäure oder Fluoresceïn; Lackmus ist nicht geeignet.

Erzeugniss. Leuchtgas. *Uebersicht.* Durch die Untersuchung des reinen sogenannten „Strassengases" soll festgestellt werden,

---

[1]) Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., 1. Bd. 229.

1. bis zu welchem Grade die verunreinigenden Bestandtheile, Schwefelverbindungen, Kohlensäure und Ammoniak, entfernt sind; 2. welchen Werth das Gas als Leuchtmaterial besitzt. Dieses letztere ermittelt man durch photometrische Messungen, unter Umständen auch durch Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Schwefelverbindungen. Der Schwefel ist in dem Gase in Form von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und von einigen noch nicht näher charakterisirten organischen Schwefelverbindungen enthalten.

Schwefelkohlenstoff. Um auf diesen zu prüfen, lässt man das Gas durch eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin [1]) streichen. Bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff färbt sich dieselbe roth und hinterlässt nach dem (allmälig eintretenden) Verdunsten ein Netzwerk von rubinrothen Krystallen.

A. Vogel [2]) leitet das Gas durch eine alkoholische Kalilösung, um xanthogensaures Kalium zu bilden, verdunstet den Alkohol, säuert mit Essigsäure schwach an und fügt eine verdünnte Lösung von Kupfersulfat hinzu, wodurch ein Niederschlag von gelbem Kupferxanthogenat hervorgerufen wird.

Schwefelwasserstoff. Von diesem soll gut gereinigtes Leuchtgas frei sein oder nur höchst geringe Spuren enthalten; man weist ihn (qualitativ), wie schon früher angegeben, durch Ueberleiten über Bleipapier nach.

In quantitativer Beziehung ist nur die Bestimmung des Gesammtschwefelgehaltes wichtig. Am meisten angewandt werden hierzu die Methoden von Valentin-Tieftrunk, Evans und Letheby, von denen erstere die sichersten Resultate liefert.

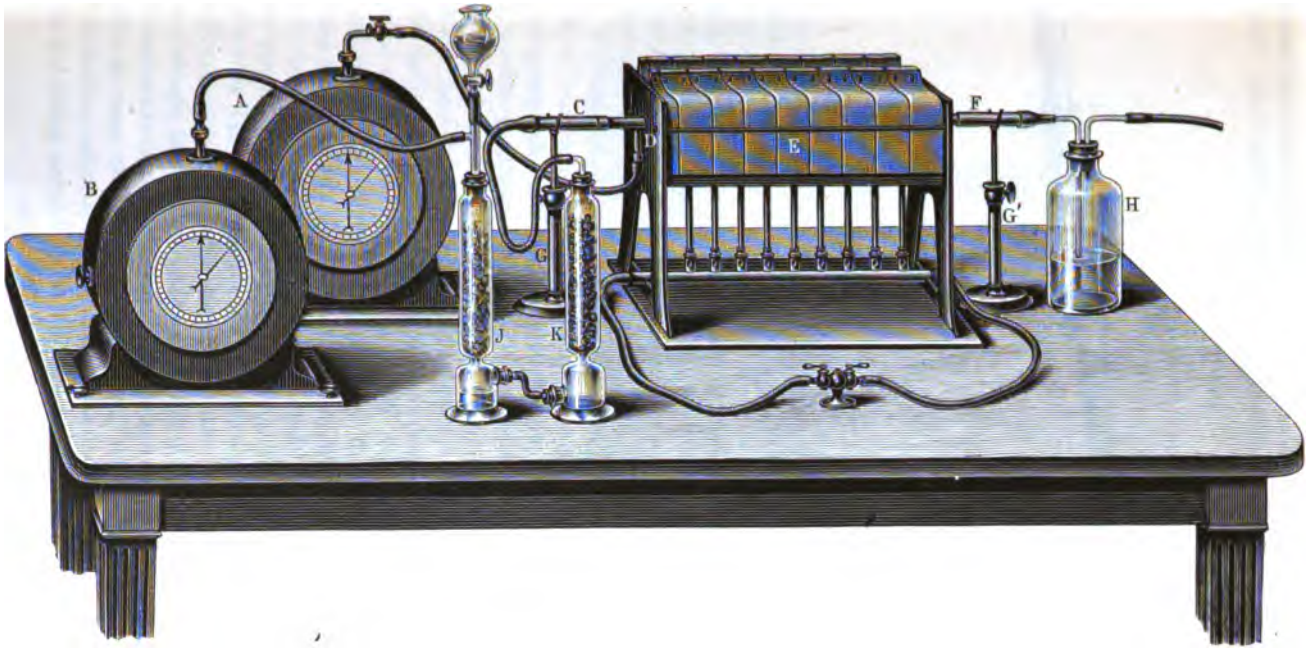
Valentin-Tieftrunk's Methode [3]). Das Leuchtgas wird mit der acht- bis zehnfachen Menge Luft gemengt, durch ein glühendes, Platinschwamm enthaltendes Platinrohr geleitet; die bei der Verbrennung der Schwefelverbindungen gebildete Schwefelsäure wird durch Kaliumcarbonat, welches sich in demselben Rohre befindet, absorbirt.

Das Platinrohr [4]), Fig 25, hat folgende Dimensionen: *ab* ist 2 cm, *bc* 16 cm, *cd* 10,0, *de* 3,5, *ef* 2,0, *gh* 8,2, *hi* 1,8, *ag* 5,0 cm lang; *ac* ist 1,0 cm, *cd* 1,8, *gi* 0,5 cm weit. In dem Stücke *cd* ist das gekörnte, wasser- und schwefelsäurefreie Kaliumcarbonat enthalten, in *bc* der in Platindrahtnetz eingewickelte Platinschwamm, *bc* ist von *dc* durch zwei kreuzförmig über einander liegende, eingelöthete Platindrähte getrennt. Das Leuchtgas wird bei *i*, die Luft bei *a* eingeleitet. Das Platinrohr ruht so in einem Verbrennungsofen, Fig. 24, dass *gu* und *df*

---

[1]) A. W. Hofmann, Annal. d. Chem. und Pharm. 115, 293.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm., Juni 1853, 369.
[3]) Cl. Winkler, Analyse der Industriegase, 2. Abth. 205.
[4]) Zu beziehen von Heraeus in Hanau, Preis 150 Mk.

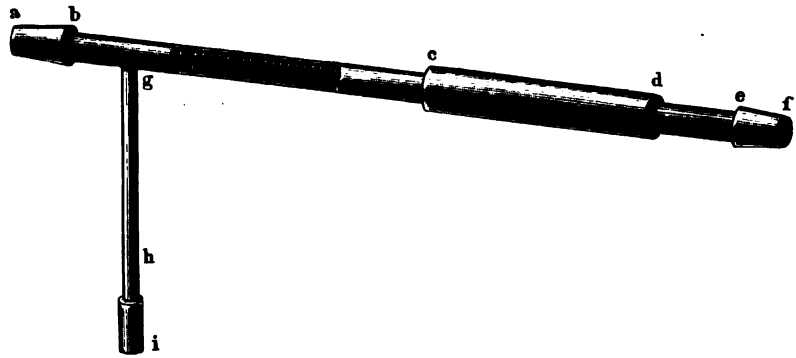
Fig. 24.



daraus hervorragen. Um dasselbe vor der directen Berührung mit der Flamme, wodurch es schliesslich rauh und unansehnlich wird, zu schützen, liegt es in zwei passenden Chamotterinnen, welche selbst wieder zwei Rinnen aus Platinblech enthalten. Das zu untersuchende Gas wird in dem Zähler *A*, die zur Verbrennung nöthige Luft in dem Zähler *B*

gemessen. Letztere wird, um sie von etwa darin enthaltenem Schwefelwasserstoff zu befreien, durch den Cylinder *J* geleitet, welcher mit Glasbrocken gefüllt ist und von *D* aus mit alkalischer Bleilösung berieselt

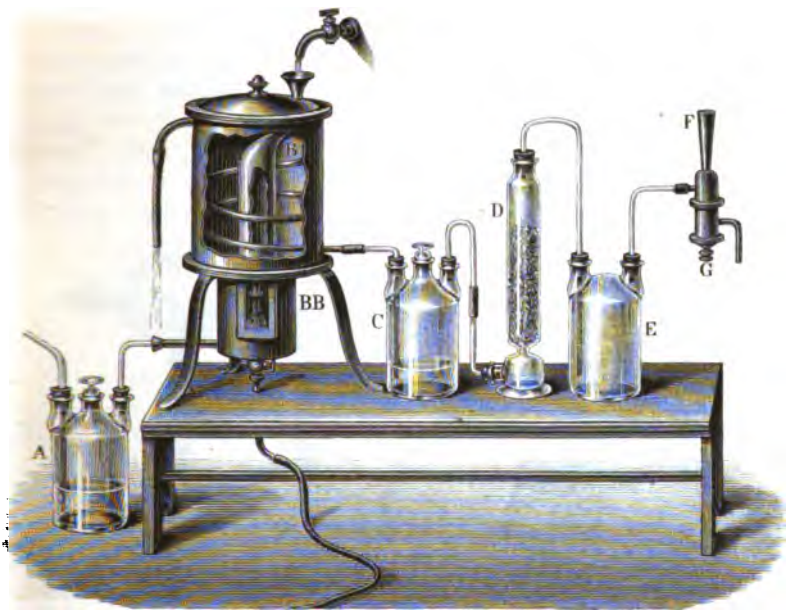
Fig. 25.



wird. Statt des Waschthurms *J* genügt auch meistens eine einfache Waschflasche, welche eine alkalische Bleilösung enthält. In *K* wird die Luft durch Chlorcalcium getrocknet und von dort durch einen Gummischlauch zu dem 30 cm langen Messingrohr *C* geleitet, in welches der Messingaufsatz *ab* des Platinrohres eingeschliffen ist. Die Verbrennungsproducte werden durch das 50 cm lange Messingrohr, welches mit dem Platinrohr ebenfalls durch einen eingeschliffenen, darauf festgelötheten Messingaufsatz *ef* verbunden ist, weggeleitet und gelangen in die Waschflasche *H* und von dort zu einer Wasserluftpumpe. Die Waschflasche *H* enthält destillirtes Wasser, bei richtig geleiteter Verbrennung darf sich in derselben weder schweflige noch Schwefelsäure finden. Hat man den Apparat zusammengesetzt und den Ausgangshahn für das Leuchtgas geschlossen, so setzt man den Sauger in Thätigkeit und regulirt den Wasserzufluss so, dass ca. 150 l Luft pro Stunde den Zähler *B* passiren. Man erhitzt hierauf das Platinrohr, die Löthstelle *c* und den Theil *cd* jedoch nur schwach und lässt das Leuchtgas mit einer Geschwindigkeit von 15 l pro Stunde hinzutreten. Nachdem 50 l verbrannt sind, lässt man erkalten, schüttet das Kaliumcarbonat in ein Becherglas, säuert mit Salzsäure an, verdünnt zu $^1/_2$ l, erhitzt zum Sieden und fällt die Schwefelsäure mit einer etwas überschüssigen Menge von Baryumchlorid, welche in 300 ccm Wasser gelöst und ebenfalls zum Sieden erhitzt ist. Das Baryumsulfat fällt unter diesen Verhältnissen frei von Kaliumsalzen und ist so grobkrystallinisch, dass man sich beim Filtriren der Luftpumpe bedienen kann, ohne Verluste befürchten zu müssen. Bei dem gut gereinigten Berliner Leuchtgase findet man nach diesem Verfahren 20 bis 35 g Schwefel in 100 cbm.

Verfahren von Evans[1]). Die zur Verbrennung des Gases dienende **Luft wird** zur Entfernung von Schwefelwasserstoff durch die mit **Kalilauge gefüllte** Flasche *A*, Fig. 26, gesaugt und in den Raum *B B* geleitet.

Fig. 26.



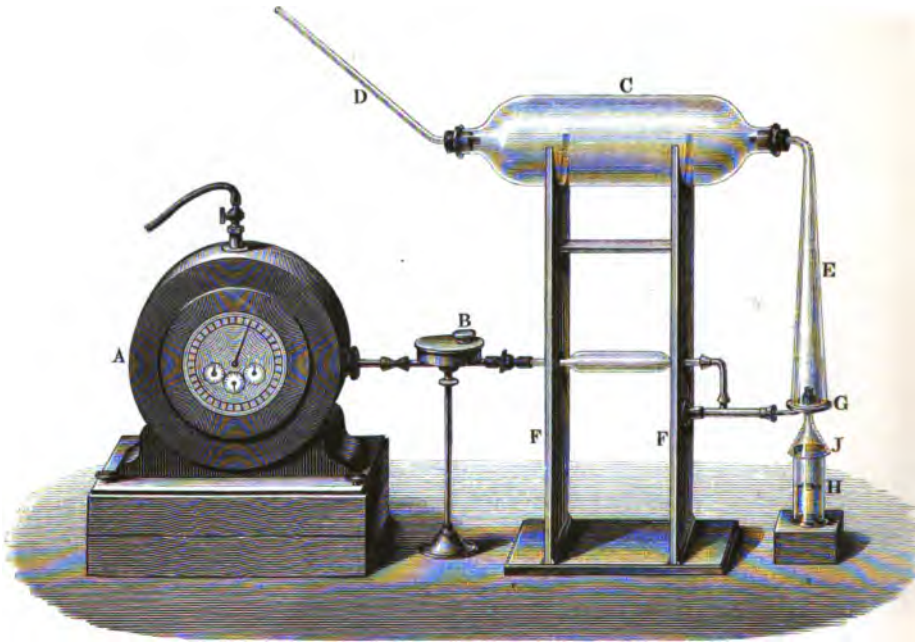
Dieser enthält einen Bunsenbrenner, welcher mit dem in einem Zähler gemessenen, zu untersuchenden Leuchtgase gespeist wird, und ist mit einem Glasschieber versehen, um nach der Zusammenstellung des Apparates das Anzünden zu ermöglichen. Die Verbrennungsproducte treten in ein Condensationsrohr, welches unten 50 mm weit ist, sich oben stark verjüngt und von dort spiralförmig nach abwärts gewunden ist. Dasselbe befindet sich in einem Kasten *B*. In diesen wird durch ein bis auf den Boden reichendes Rohr Kühlwasser geleitet, welches oben wieder abfliesst. Das Condensationsrohr mündet in die Waschflasche *C*. Diese ist bis zu einer Höhe von 25 mm mit starker Ammoniakflüssigkeit gefüllt und dient zur Absorption der schwefligen Säure und Kohlensäure. Die von hier mitgeführten Ammoniakverbindungen werden in dem mit befeuchteten Glasstücken gefüllten Cylinder *D* und in der leeren Flasche *E* zurückgehalten. Letztere ist durch ein Rohr mit dem Sauger *F* verbunden, welcher behufs Regulirung mit einem Schraubenventil *G* versehen ist. Nach Verbrennung von 3 bis 5 cbm Gas spült man die Gefässe *C*, *D* und *E* in einen Messkolben und füllt bis zur

[1]) N. H. Schilling, Handb.

Marke auf. Eine abgemessene Menge, etwa $^1/_4$ der Flüssigkeit, bringt man in ein Becherglas, versetzt bis zur stark sauren Reaction mit einem Gemische von 1 Theil Salzsäure und 2 Theilen Salpetersäure, verdampft beinahe bis zur Trockne, treibt durch erneutes Abdampfen mit Salzsäure die noch etwa vorhandene Salpetersäure aus und fällt mit Bariumchlorid die Schwefelsäure.

Methode von Letheby[1]). Das in dem Zähler *A*, Fig. 27, gemessene Gas wird, nachdem es den Regulator *B* passirt hat, welcher

Fig. 27.



während des Versuches den Druck und Consum constant halten soll, in dem Leslie-Brenner *G* verbrannt. Unter letzterem steht ein mit ungefähr 60 g Ammoniakflüssigkeit von 0,88 specif. Gewicht gefülltes Becherglas. Dasselbe ist mit einem 75 mm weiten Trichter bedeckt, welcher in ein 90 mm langes und 12 mm in den Brenner hineinragendes Zinnröhrchen ausläuft. In Folge des durch die Flamme hervorgerufenen Zuges werden Ammoniakdämpfe emporgesogen, und die Verbrennungsproducte des Schwefels in schweflig- resp. schwefelsaures Ammon übergeführt.

[1]) Letheby, Chem. News 1863, Nr. 167, 73. Journal f. Gasbeleuchtung 1863, 353; Zeitschrift für analyt. Chemie 1863, 441; Schilling, Handbuch für Steinkohlengasbeleuchtung, 3. Aufl. 98; Cl. Winkler, Untersuchung der Industriegase 2. Abth., 340.

Direct nach dem Anzünden der Gasflamme wird das Trompetenrohr *E* über dieselbe gesetzt. Dieses ist 350 mm lang und 112 mm weit und endigt am oberen Ende in einen seitlichen Rohransatz von 50 mm Länge und Weite, welcher in das Glasgefäss *C* führt. In dem letzteren werden durch Einfluss der äusseren Luft das erzeugte Ammonsulfit und -Sulfat nebst einem Theil der Wasserdämpfe condensirt. Die übrigen Verbrennungsproducte gelangen durch das 22 mm weite Rohr *D* in die äussere Luft oder in einen Schornstein. Die Flamme wird so regulirt, dass die obersten Spitzen der einzelnen Flämmchen eben gelb erscheinen, damit zur vollkommenen Oxydation des Schwefels die nöthige Temperatur vorhanden sei. In der Regel findet dies statt bei einem stündlichen Consum von 30 l Gas; bei einem solchen tritt auch meistens die zu vermeidende Russabscheidung in dem Trompetenrohr nicht ein. Nach Verbrauch von 600 bis 700 l Gas unterbricht man den Versuch, spült nach dem Erkalten *E* und *C* in einem Messkolben und verfährt dann ganz so wie bei der Evans'schen Methode.

Ammoniak. Im gereinigten Leuchtgase kommen nur sehr geringe Mengen vor; man muss daher eine sehr verdünnte Säure, $^1/_{20}$ Normalschwefelsäure, verwenden. Bei dem gut gereinigten Gase der Berliner Gaswerke, dessen Gehalt selten 0,5 g in 100 cbm überschreitet, genügen 2 ccm jener Säure, welche man in einen 25 cm hohen und 2 cm weiten Glascylinder bringt. Man lässt durch die Flüssigkeit 100 l Gas mit einer Geschwindigkeit von 15 bis 25 l in der Stunde passiren und misst sie direct in einem Zähler. Letzterer ist mit einem selbstthätigen Absperrungshahn versehen, welcher nach einem Durchgange von 100 l in Wirksamkeit tritt. Hierauf spült man den Inhalt des Cylinders in ein kleines Becherglas, erhitzt zum Sieden, um die gelöste Kohlensäure auszutreiben, färbt nach dem Erkalten mit einer geringen Menge Rosolsäure und titrirt die überschüssige Säure zurück. 1 ccm $^1/_{20}$ Normalschwefelsäure ist gleich 0,85 g NH_3 auf 100 cbm Gas berechnet. Häufig genügt es auch, wenn man, um die Grenzen des Ammoniakgehaltes zu bestimmen, so lange je 100 l Gas durch eine abgemessene Menge mit Rosolsäure gefärbter Säure strömen lässt, bis Rothfärbung eintritt.

Kohlensäure. Zur Bestimmung derselben dient der Rüdorff'sche Apparat, dessen Handhabung S. 85 beschrieben ist; selbstverständlich fällt hier das vorherige Durchleiten des Gases durch Bleiacetatlösung weg.

Vielfache Verwendung findet auch der Apparat von Oechelhäuser[1]), welcher jedoch nicht so genaue Resultate liefert, wie der von Rüdorff. Derselbe (Fig. 28, a. f. S.) besteht aus zwei birnförmigen, mit einander verbundenen Gefässen. Das obere trägt zwei Tubulaturen; in die eine ist ein Thermometer eingeschliffen, dessen Kugel in das Gefäss hineinragt, während die andere mit einem einfach durchbohrten Glashahn versehen ist und

[1]) Schilling, Handb. f. Steinkohlengasbeleuchtung. 3. Aufl. 92.

sich zu einer Röhre erweitert, in welche das conische Ende eines kleinen Quecksilbermanometers passt. Das untere Gefäss ist mit dem oberen durch einen engen Hals verbunden, welcher eine durch einen Stöpsel verschliessbare Durchbohrung hat. Bis zu der Verengung ist der Apparat mit einer Auflösung von ungefähr 16 g Kaliumhydroxyd in Wasser gefüllt. Dieselbe muss vor dem Gebrauche einige Mal mit Leuchtgas geschüttelt werden, um die Absorptionsfähigkeit für die übrigen Bestandtheile des Gases aufzuheben. Bei Beginn des Versuches entfernt man den mittleren Stöpsel, nimmt das Manometer ab, lässt durch den seitlichen Hahn rasch ungefähr 3 l Gas strömen, steckt den Stöpsel wieder ein, und schliesst den Hahn. Um den Druck auszugleichen, dreht man den Hahn einige Male um und schreitet nach vorherigem Ablesen der Temperatur zur Absorption. Man fasst den Apparat mit einem dicken, wollenen Lappen an, um Temperaturerhöhung möglichst zu vermeiden, und benetzt durch Umdrehen die Wände des oberen Gefässes mit Kalilauge. Nach einigen Minuten setzt man das Manometer ein und stellt durch Drehen des Hahnes die Verbindung desselben mit dem Innern des Apparates her. Die Scala des Manometers ist so getheilt, dass man direct den Procentgehalt an Kohlensäure ablesen kann. Ist das Thermometer gestiegen, so muss man für jeden Grad der Temperaturerhöhung $^1/_3$ Proc. zu dem gefundenen Resultat addiren.

Fig. 28.

Leuchtwerth. Dieser wird ermittelt durch Bestimmung der von einer bestimmten Menge Gas entwickelten Leuchtkraft. Als Vergleichseinheit wählt man eine möglichst constante Normalflamme. Zu

diesen Messungen dienen die Photometer. Sie beruhen auf dem Principe, dass die Stärke der Erleuchtung oder die Lichtintensität sich umgekehrt verhält wie das Quadrat der Entfernung von der Lichtquelle.

Das Photometer von Bunsen. Dieses liefert die sichersten Resultate. Ein mit Fettfleck versehener Papierschirm ist auf einem horizontalen Stabe verschiebbar angebracht und wird auf der einen Seite von der zu untersuchenden Gasflamme, auf der anderen Seite von der Normalflamme beleuchtet. Zur bequemeren gleichzeitigen Beobachtung der beiden Seiten des Schirmes steht derselbe zwischen zwei Spiegeln, welche ungefähr einen Winkel von 120° mit einander bilden. Die als Lichteinheit dienende Flamme ist entweder in unveränderlicher Entfernung vom Papierschirme angebracht und wird zugleich mit diesem verschoben, oder sie hat einen festen Platz an dem einen Ende der Photometerstange erhalten, und der Schirm wird allein verschoben. Die Gasflamme ist fest an dem anderen Ende der Photometerstange aufgestellt. Die Photometerstange ist 2,5 bis 3 m lang und zur bequemeren Ablesung direct in „Lichtstärken" getheilt. Ist nämlich der Schirm von beiden Seiten gleich stark beleuchtet, und bezeichnet g die Leuchtkraft der Gasflamme, x die Entfernung derselben vom Schirme und a den unveränderlichen Abstand der Normalflamme vom Schirme, so ist

$$g : 1 = x^2 : a^2, \text{ also } x = a\sqrt{g}.$$

Ist dagegen die Normalflamme fest an dem einen Ende der Photometerstange angebracht, m die Länge der letzteren und x die Entfernung der Normalflamme vom Schirm, so ist

$$g : 1 = (m - x)^2 : x^2, \text{ also } x = \frac{m}{\sqrt{g} + 1}.$$

Man erhält nun die Entfernung der den Lichtstärken entsprechenden Theilstriche, wenn man $g = 1, 2, 3$ etc. setzt.

Der Papierschirm[1]) muss mit besonderer Sorgfalt hergestellt sein. Man verwendet zu demselben ein auf beiden Seiten möglichst gleichartiges, ziemlich glattes, rein weisses und schwach geleimtes Papier, welches keinen besonderen Glanz zeigt und die Dicke von starkem Schreibpapier nicht überschreitet. Man bringt darauf einen kreisrunden Fleck von 16 bis 18 mm Durchmesser an, indem man ein Petschaft in schmelzendes Wallrath oder Stearin taucht und auf die Mitte des Papiers abdrückt. Nach dem Erkalten des Fettes wird der Ueberschuss mit einem stumpfen Messer abgeschabt, und durch nochmaliges gelindes Erwärmen des Papiers eine gleichmässige Transparenz hervorgerufen. Der auf diese Weise hergestellte Fleck ist auf beiden Seiten durchaus gleich und die Ränder desselben sind scharf begrenzt. Da schwach transparente Fettflecke eine schärfere und die Augen weniger anstrengende Beobachtung gewähren, so empfiehlt es sich meistens, dem Papiere einen Theil des Fettes wieder zu entziehen; indem man es zwischen Fliess-

[1]) Rüdorff, Journal f. Gasbeleuchtung 1869, S. 291.

papier legt und ein mässig warmes Plätteisen darauf stellt. Das so bereitete Papier wird in einen auf der Photometerstange verschiebbaren Rahmen gespannt und so gestellt, dass die Mitte des Schirmes und die Mitte der beiden zu vergleichenden Flammen in einer horizontalen Linie liegen.

Wird der Schirm von beiden Seiten beleuchtet, so giebt es zwei Stellungen desselben, wo der Fettfleck auf einer Seite verschwindet und auf der anderen dunkel auf hellem Grunde erscheint. Zwischen diesen beiden Stellungen giebt es eine, in welcher der Fettfleck gleich dunkel auf hellem Grunde erscheint. Dies ist die zur Beobachtung der Lichtstärke geeignete Stellung, da sich zeigen lässt, dass in einem solchen Falle die Intensität der Erleuchtung des Schirmes auf beiden Seiten dieselbe ist.

Normalflamme. Alle als solche benutzten Lichtquellen sind nie vollkommen constant, sondern mehr oder weniger grossen Schwankungen unterworfen. In den meisten Fällen verwendet man zur Erzeugung der Normalflammen Kerzen, nur in Paris gebraucht man dazu eine mit Rüböl gespeiste Carcellampe [1]) von bestimmter Form. In Deutschland sind in Betreff der zu verwendenden Kerzen die Vorschriften sehr mannigfaltig und häufig sehr mangelhaft. In den letzten Jahren hat der Verein der Gas- und Wasserfachmänner eine Uebereinstimmung in diesem Punkte zu erzielen gesucht und eine später zu beschreibende Paraffinkerze als Vereinskerze angenommen.

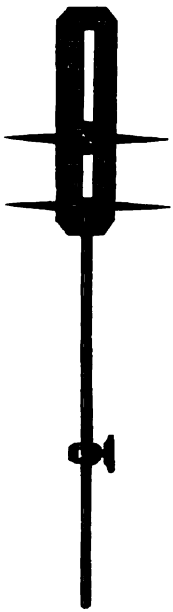
Die Kerzen sollen aus einem in der Zusammensetzung möglichst gleich bleibenden Materiale hergestellt sein und in Bezug auf Gewicht, Dicke, Beschaffenheit des Dochtes und Consum genau vorgeschriebene Bedingungen erfüllen. Die gleichmässige Zusammensetzung des Kerzenmaterials lässt sich am leichtesten durch die Bestimmung des Schmelz- oder vielmehr Erstarrungspunktes nach der von Rüdorff gegebenen Vorschrift [2]) controliren. In Glaskölbchen von 150 bis 200 ccm Inhalt bringt man soviel Kerzensubstanz, dass dieselben zu $^2/_3$ gefüllt sind, und bewirkt durch Eintauchen in Wasser von 60 bis 80° das Schmelzen. Nachdem dies erfolgt ist, wird das Gefäss aus dem Wasser entfernt, ein empfindliches Thermometer eingetaucht und unter fortwährendem Umschütteln das Sinken der Temperatur beobachtet. Die Temperatur, auf welcher das Thermometer längere Zeit stehen bleibt, wird als Erstarrungspunkt notirt. Der Consum der Kerze soll bei freiem Brennen während einer gewissen Zeit, 1 Stunde, ein constanter und von bestimmter Grösse sein. Man ermittelt ihn einfach durch Wägen der Kerze vor und nach dem Brennen. Diese Bedingung wird jedoch selten erfüllt, es kommen Schwankungen bis zu 12 Proc. vor. Es wäre jedoch fehlerhaft, eine hierauf bezügliche Correction der ermittelten Leuchtkraft der Gas-

[1]) Schilling, Handb. f. Steinkohlengasbl. 3. Aufl. 213.
[2]) Rüdorff, Journal f. Gasbeleuchtung 1869, 581.

flamme anzubringen, da keine bestimmte Relation zwischen Consum und Leuchtkraft der Kerzenflamme bekannt ist.

Alle Kerzen entwickeln bei freiem Brennen keine constante Leuchtkraft, nur bei einer bestimmten Flammenhöhe ist eine hinreichende Constanz vorhanden. Um die Flammenhöhe bequem zu messen, ohne sich der Flamme nähern zu müssen, ist mit dem Kerzenhalter ein verticaler verschiebbarer Stift verbunden, welcher zwei feine Metallspitzen in der verlangten Entfernung trägt (Fig. 29). Die untere Spitze ist so gestellt, dass sie genau auf den unteren Rand der Flamme zeigt. Als solcher wird die Stelle angesehen, an welcher der blaue Theil der Flamme unten am Docht beginnt und denselben berührt. Diese Stelle ist leicht kenntlich durch das hier beginnende Schwarzwerden des Dochtes. Sobald als die Spitze der Flamme die obere Metallspitze berührt oder in dieselbe Horizontalebene gelangt, werden die Messungen vorgenommen. Rüdorff stellt die verlangte Flammenhöhe her, indem er an der in vollem Brennen begriffenen Kerze den Docht so weit abschneidet, dass die Flamme zunächst eine etwas geringere Höhe zeigt und dann wartet, bis sie die verlangte Höhe erreicht hat. Es ist darauf zu achten, dass der Docht stets senkrecht in der Mitte stehe.

Fig. 29.



In London und Berlin wird zu den officiellen Messungen eine Wallrathkerze verwandt, von welcher sechs auf ein Pfund gehen. Sie soll einen stündlichen Consum von 120 engl. Grans = 7,78 g haben. Die Dicke beträgt am oberen Ende 20 mm, am unteren 21 mm; der Docht ist aus drei Strängen geflochten und besteht aus etwa 51 baumwollenen Fäden; der Erstarrungspunkt liegt bei 44,4 bis 44,5° C. Die Flammenhöhe während der Messungen beträgt $1^3/_4$ Zoll engl. = 44,5 mm.

Die Kerze des Vereins der Gas- und Wasserfachmänner ist aus Paraffin von einem Erstarrungspunkte nicht unter 55° C. hergestellt. Sie hat einen Durchmesser von 20 mm und ist so lang, dass sechs Kerzen 500 g wiegen. Der Docht ist aus 24 baumwollenen Fäden hergestellt und soll in trockenem Zustande pro laufenden Meter 0,668 g wiegen. Die Flammenhöhe bei den Messungen muss 50 mm betragen, jedoch soll das Putzen der Kerzendochte nicht statthaft sein; die Messung soll vielmehr vorgenommen werden, wenn die ruhig brennende Flamme die Höhe von 50 mm erreicht hat. Nach den Versuchen von Rüdorff[1]) zeigt diese

[1]) Journal f. Gasbeleuchtung 1869, 577.

Kerze jedoch eine nicht genügende Constanz der Lichtstärke; nur die Wallrath- und Stearinkerzen genügen in dieser Hinsicht. Der Grund dafür dürfte vorzugsweise in der Beschaffenheit des dünnen Dochtes der Paraffinkerze zu suchen sein, da die geringste Ungleichheit im Verhältniss zum ganzen Docht von viel erheblicherem Einflusse ist als bei dickem Dochte.

Vergleicht man die angeführten Normalflammen in Bezug auf ihre Leuchtkraft, so ist das Licht von 1000 Wallrathkerzen gleichwerthig mit dem von 1023 Vereinskerzen und von 104 Pariser Carcellampen [1]).

Gasbrenner. Für die photometrische Bestimmung der Leuchtkraft des Gases ist die Wahl des Gasbrenners von der grössten Wichtigkeit. In der Regel wird ein Argandbrenner verwandt, welcher beim Verbrennen des betreffenden Gases das Maximum der Leuchtkraft liefert. In London ist für die amtlichen Messungen Sugg's London Argand No. 1 [2]) für gewöhnliches Gas vorgeschrieben, in Paris ein Porcellan-Argandbrenner von Bengel mit 30 Löchern. In Deutschland ist kein Brenner allgemein angenommen. In Berlin verwendet man einen allgemein käuflichen Argandbrenner mit Korb. Die ganze Höhe des Brenners (Fig. 30) beträgt 72 mm. Der Porcellancylinder hat einen äusseren Durchmesser von 23,5 mm und einen inneren von 18,5 mm; er ist 46 mm hoch und mit 32 Löchern von 0,8 mm Durchmesser versehen. Der obere Brennerkorb hat bis zur Gallerie 22 mm Höhe und trägt 40 Schlitze von 14 mm Länge und 0,7 mm Breite. Der untere Brennerkorb ist 22 mm hoch und hat 30 Schlitze von 12 mm Länge und 0,5 mm Weite. Der aufgesetzte Glascylinder hat eine Länge von 230 mm und einen äusseren Durchmesser von 48 mm.

Fig. 30.

Der stündliche Gasconsum beträgt bei dem Londoner 142 l, bei dem Pariser 105 l, bei dem Berliner Brenner 150 l. Derselbe wird in einem Experimentirgasmesser gemessen, der bei Beobachtung in einer Minute den stündlichen Consum abzulesen gestattet.

Die photometrischen Messungen werden in einem Zimmer vorgenommen, das den Ausschluss des Tageslichtes und jedes anderen fremden Lichtes gestattet, und dessen Wände zur Vermeidung von störenden Reflexen matt grau oder dunkel angestrichen sind. Vor Beginn des Versuchs überzeugt man sich von der normalen Beschaffenheit des Gasmessers in Betreff des Wasserstandes und von der Dichtigkeit der Leitungen; Gummischläuche sind wegen ihrer Absorptionsfähigkeit für die schweren Kohlenwasserstoffe möglichst zu vermeiden. Man zündet

[1]) Schilling, Handb. f. Steinkohlengasbeleuchtung. 3. Aufl. 214.
[2]) Journal of Gas Lighting 1877, 841.

dann die Gasflamme an und lässt sie einige Zeit brennen, bis der Inhalt der Röhrenleitung und des Gasmessers verbrannt, und frisches Gas zugeströmt ist. Ebenso lässt man die Kerze einige Zeit brennen, und schreitet erst, sobald sie die vorgeschriebene Flammenhöhe hat, zur Messung.

Jetphotometer von Lowe[1]). Dieses findet auch vielfache Anwendung. Es beruht auf dem Principe, dass im Allgemeinen für verschiedenes Gas bei constanter Flammenhöhe der Consum eines Einlochbrenners im umgekehrten Verhältniss, und bei constantem Consum die Flammenhöhe im geraden Verhältniss zur Leuchtkraft steht. Der constante Consum wird durch den constanten Druck des Gases angezeigt, der geringere oder grössere Consum durch den geringeren oder grösseren Druck des Gases. Das Gas gelangt nun entweder unter einem gleichbleibenden Drucke (15 mm) zur Verbrennung, und die Flammenhöhe wird gemessen, oder es wird der Druck bestimmt, welcher zur Erreichung einer gewissen Flammenhöhe (180 mm) nöthig ist. Man bedient sich zu den Druckmessungen eines multiplicirenden Druckmessers.

Bei dem Photorheometer von Girond wird direct der Consum einer 105 mm hohen Flamme eines Einlochbrenners von 1 mm Durchmesser bestimmt.

Erdmann[2]) beurtheilt mit Hülfe seines Gasprüfers die Güte des Gases nach der Menge Luft, welche nöthig ist, um eine leuchtende Gasflamme zu entleuchten. Die mit Hülfe dieser letzten drei Apparate gefundenen Resultate können jedoch auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen.

Ermittelung des specifischen Gewichts. Diese giebt nur im Allgemeinen einen Aufschluss über die Güte des Gases. Je mehr schwere Kohlenwasserstoffe vorhanden sind, desto grösser wird das specifische Gewicht sein. Jedoch kann auch die Erhöhung desselben durch einen höheren Gehalt an Kohlensäure oder Kohlenoxyd bedingt werden.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes geschieht am bequemsten mit Hülfe des von Bunsen angegebenen und von Schilling[3]) modificirten Apparates. Es kommt bei demselben der Satz zur Anwendung, dass die specifischen Gewichte s und s_1 zweier Gase, welche durch eine enge Oeffnung in einer dünnen Platte ausströmen, sich wie die Quadrate ihrer Ausströmungszeiten t und t_1 verhalten, also $\frac{s_1}{s} = \frac{t_1^2}{t^2}$. Wird s als das specifische Gewicht der Luft gleich 1 gesetzt, so ist $s_1 = \frac{t_1^2}{t_2}$.

---

[1]) Schilling, Handb. f. Steinkohlengasbeleuchtung. 3. Aufl. 219.
[2]) Schilling, Handb. f. Steinkohlengasbeleuchtung. 3. Aufl. 223.
[3]) Schilling, Handb. f. Gasbeleuchtung. 3. Aufl. 101.

In dem mit Wasser gefüllten Cylinder *B*, Fig. 31, steht der Cylinder *A*, welcher 40 mm weit, 450 mm lang und mit zwei Marken *C C'* versehen ist. *A* ist unten offen und oben durch einen Messingdeckel geschlossen. Dieser trägt ein Thermometer, das Gasausströmungsrohr *b* und das Einströmungsrohr *a*. Durch den Dreiweghahn des Ausströmungsrohres kann der Cylinder *A* entweder abgeschlossen oder direct mit der äusseren Luft oder mit der am oberen Ende von *b* vorhandenen Ausströmungsöffnung in Verbindung gesetzt werden. Letztere befindet sich in einer Platinplatte und ist durch Durchstechen dieser mit einer feinen Nadel und nachheriges Aushämmern hergestellt. Das Thermometer dient zur Beobachtung, ob während des Versuches die Temperatur constant geblieben ist.

Fig. 31.

Um den Versuch auszuführen, füllt man, nachdem man den Hahn von *b* in geeigneter Weise gestellt und den Hahn *a* geschlossen hat, den Cylinder *A* durch Heben mit Luft und schliesst ihn durch den Hahn *b* ab. Man taucht ihn nun wieder in das Gefäss *B* und stellt ihn vertical auf dem Boden desselben auf, was durch den Messingdeckel am oberen Ende und durch die Führung am unteren Ende von *A* erleichtert wird. Dabei tritt etwas Wasser in den Cylinder *A*, steigt jedoch nicht bis zur Marke *C*. Man stellt jetzt durch den Dreiweghahn die Verbindung des Cylinders mit der Ausströmungsöffnung her und beobachtet mit Hülfe einer Secundenuhr, in wie viel Zeit das Wasser von der unteren Marke *C* bis zur oberen *C'* dringt. Darauf füllt man den Cylinder von *a* aus mehrere Male mit Gas, um die Luft vollständig zu verdrängen, und stellt dieselbe Beobachtung an wie bei der Luft. War nun z. B. die Ausströmungszeit der Luft 260 Secunden, die des Leuchtgases 200 Secunden, so ist das specifische Gewicht des Gases

$$s_1 = \frac{200^2}{260^2} = \frac{40000}{676000} = 0{,}591.$$

Gaswasser. In der Regel wird nur das specifische Gewicht desselben mit der Beaumé-Wage ermittelt. Von Zeit zu Zeit bestimmt man auch den Ammoniakgehalt durch Destillation mit Kalk oder Magnesia. Man untersucht auch wohl, wieviel Ammoniak durch blosse Destillation ohne Kalk und Magnesia ausgetrieben wird, um danach den Kalkzusatz bei der Verarbeitung des Wassers zu Ammoniaksalzen zu bemessen.

Koks. Man bestimmt zuweilen den Schwefelgehalt, um zu sehen, wieviel von dem in der Steinkohle vorhandenem Schwefel in die Destillationsproducte übergegangen ist. Es wird dazu die Methode von Eschka oder Sauer [1]) angewandt.

Letzterer bringt die in einem Porcellanschiffchen befindliche Substanz in ein leeres Verbrennungsrohr, erhitzt in einem Strome reinen Sauerstoffgases zum Glühen und leitet die Verbrennungsproducte in eine mit bromhaltiger Salzsäure gefüllte Vorlage. Nach vollendeter Verbrennung spült man das Verbrennungsrohr, in welchem sich zuweilen noch geringe Mengen Schwefelsäurenanhydrid befinden, mit Wasser aus und vereinigt die Waschflüssigkeit mit dem Inhalte der Vorlage. Die gesammte Flüssigkeitsmenge wird durch Abdampfen von dem grössten Theile der Salzsäure und von dem Brom befreit und dann zur Schwefelsäurebestimmung verwandt.

---

[1]) Fresenius, 6. Aufl., 2. Bd. 78.

VI.

Die festen und flüssigen Kohlenwasserstoffe des Mineralreichs.

1) Paraffin und Braunkohlentheeröle (Solaröl, Photogen u. s. w.).

Uebersicht. *Rohstoff.* Bei Verarbeitung von Schweelkohlen, bituminösen Schiefern, Bogheadkohle u. s. w. auf Mineralöle und Paraffin durch den Schweelprocess und darauf folgende fractionirte Destillation bezw. Krystallisation des erhaltenen Theers wird das Rohmaterial (Schweelkohle, Schiefer, Bogheadkohle) nur von Zeit zu Zeit einer genaueren Prüfung unterzogen. Diese Prüfung erfolgt insbesondere dann, wenn beim Abbau der betreffenden Lager neue Strecken erschlossen werden, und selbstverständlich auch in allen den Fällen, in welchen durch neue Bohrversuche die „Schweelfähigkeit" des erbohrten Materials constatirt werden soll. Eine continuirliche Controle des Schweelmaterials ist in diesem Industriezweige auch schon aus dem Grunde nicht vonnöthen, weil der Fabrikant meistens auch der Besitzer der betreffenden Bergwerke ist, in welchen sein Rohmaterial gefördert wird, so dass er in sorgfältiger Aufsicht des Bergwerkbetriebs schon genügende Garantie für eine gewisse Gleichmässigkeit seiner Kohlen hat.

Hülfsrohstoff. Von den übrigen in den Betrieb kommenden Materialien prüft man noch von Zeit zu Zeit das Entfärbungspulver (Schwärze, der Rückstand von der Blutlaugensalzfabrikation, und Beinschwarz) auf seinen Wassergehalt, sowie auch auf seine entfärbende Wirkung gegenüber noch gefärbtem Paraffin, die zum Reinigen verwandte Schwefelsäure auf ihren Gehalt an Schwefelsäure, das Aetznatron auf seinen Natrongehalt. Auch Stearin und Petroleum, welche dem Paraffin bezw. dem Solaröl beigemischt werden, unterliegen von Zeit zu Zeit einer Prüfung auf Schmelzpunkt, bezw. Entflammungspunkt.

Betrieb. Einer regelmässigen Prüfung soll dagegen der in der Schweelerei erhaltene Theer auf specifisches Gewicht und Schmelzpunkt

unterworfen werden. Nur bei noch unbekanntem Kohlenmaterial unterwirft man den erhaltenen Theer auch noch einer Destillationsprobe, um durch Fractioniren das Verhältniss zwischen Rohöl und Rohparaffin kennen zu lernen. Einer fortdauernden Prüfung unterliegen wieder die während der Destillation übergehenden Oele und Paraffinmassen; erstere werden auf Erstarrungspunkt, specifisches Gewicht und Kreosotgehalt, letztere ebenfalls auf Erstarrungspunkt (seltener Schmelzpunkt), ferner auf Härte, Farbe, Structur u. s. w. geprüft. Sonstige Prüfungen der Oele werden in deutschen Mineralölfabriken kaum vorgenommen, es sei denn, dass man sich von der Leuchtkraft oder der Feuergefährlichkeit der Oele überzeugen wollte. Bezüglich dieser Proben verweisen wir auf das Capitel Petroleum.

Erzeugniss. Das Paraffin wird hauptsächlich auf seinen Schmelzpunkt, die Oele werden auf specifisches Gewicht, genügende Reinigung, Erstarrungspunkt und Feuergefährlichkeit untersucht; die Grude prüft man mitunter auf Gehalt an Asche und an in Wasser löslichen Salzen.

Rohstoff. Schweelkohle. *Wassergehalt.* Derselbe wird im Schweelereibetrieb nur von Zeit zu Zeit und auch dann nur annähernd bestimmt. Es handelt sich darum, zu constatiren, dass das Material weder zu grubenfeucht, noch auch zu trocken ist (es soll nicht unter 40 Proc. Wasser enthalten), da es in ersterem Falle bei der trockenen Destillation unnöthig viel Wärme consumirt, in letzterem aber sich die Theerausbeute ganz wesentlich verringert. Der geübte Techniker beurtheilt übrigens den Wassergehalt der Kohlen meist schon hinreichend scharf nach dem blossen Aussehen und Anfühlen derselben.

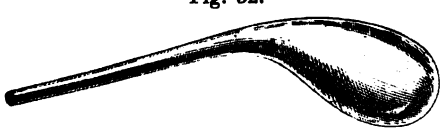
Die Bestimmung des Wassergehaltes geschieht genauer durch Austrocknen einer gewogenen Probe im Digestor bei nicht über 100° liegender Temperatur und Feststellung des Gewichtsverlustes. Selbst schon bei dieser Trockenwärme beginnen leicht flüchtige Theile der Kohle abzuschweelen und die Methode ist deshalb nicht sehr scharf, für den vorliegenden Zweck jedoch völlig genügend.

Beurtheilung des Werthes der Schweelkohle zu Schweelereizwecken im Allgemeinen. Hierzu geben dem Fachmanne Farbe, Glanz, Bruch, Gewicht, Verhalten beim Anbrennen an einer Lampe schon sehr brauchbare Anhaltspunkte. Die besten Schweelkohlen sind frisch gefördert von hellgelber Farbe und in Folge hohen Wassergehaltes meist von schmieriger Beschaffenheit; an der Luft ausgetrocknet nehmen sie eine noch hellere Farbe an, der Bruch wird erdig, sie fühlen sich mager an, zeigen einen nur matten Glanz, der beim Reiben mit dem Fingernagel in Fettglanz übergeht. Das specifische Gewicht guter Kohle ist nur gering, der Schmelzpunkt liegt bei circa 150° bis 200°. Angezündet brennt sie leicht mit russender Flamme und verbreitet dabei einen milden brenzlichen Geruch, welcher

beim Ausblasen der Flamme ähnlich dem ist, welchen Schellack unter gleichen Umständen giebt. Kohlen, welche diese Eigenschaften zeigen, sind von so vorzüglicher Qualität, dass es einer besonderen Prüfung ihres Werthes zu Schweelereizwecken gar nicht mehr bedarf. Andere dunklere, schwerere und unreinere Varietäten müssen einer Prüfung auf ihre Schweelfähigkeit unterzogen werden, es muss durch einen Schweelversuch im Kleinen constatirt werden, ob sie eine genügende Theerausbeute (mindestens 8 Proc.) liefern. Diese Versuche werden im Betriebe auch noch aus dem Grunde fortwährend durchgeführt, um zu constatiren, dass Destillations- und Condensationsapparate der Schweelerei genügend functioniren. Denn da das geförderte Material an Qualität sehr wechselnd ist, kann nur durch Controlversuche im Kleinen festgestellt werden, ob die Apparate des Grossbetriebs richtig arbeiten. Es gilt dabei als Norm, dass bei der Arbeit im Grossen nur etwa 60 bis 70 Proc. der Theermenge erhalten werden, die der Versuch im Kleinen — die sogenannte „theoretische Ausbeute" — ergiebt. Dabei ist vorausgesetzt, dass die Kohlen von der Probenahme in der Grube bis zur Ausführung des Schweelversuches wegen des sehr raschen Austrocknens an der Luft in luftdichten Gefässen aufbewahrt werden.

Schweelversuche. Zu diesen bedient man sich einer Retorte aus schwerschmelzbarem Glas von 150 bis 200 ccm Inhalt von nebenstehender langgestreckter Form. (Fig. 32.) Diese Form ist nothwendig, weil in den Retorten gewöhnlicher Art der Steigraum der Theerdämpfe ein zu hoher, die Vergasung in Folge davon ungewöhnlich stark und die Ausbeute an Theer dementsprechend zu gering ist. Auch schliesst sich der Schweelprocess in einer derartig geformten Retorte weit mehr dem des Grossbetriebes an. Werden nur Retorten der gewöhnlichen Form genommen, so muss man dieselben zum Schutze gegen zu starke Abkühlung von aussen mit einer Blechhaube umgeben. In die Retorte bringt man 50 g des zerkleinerten Schweelmaterials und verbindet sie mit einer durch kaltes Wasser gekühlten Vorlage. Letztere besteht am besten aus einem passenden, dünnwandigen, 3 bis $3^1/_2$ cm weiten, 15 bis 20 cm hohen Glascylinder mit Fuss, in welchen der Retortenhals mittelst eines Korkes befestigt ist. Durch den Kork führt ein enges Entbindungsrohr die nicht verdichtbaren Gase, die man während des Versuchs zur Beurtheilung des Verlaufs desselben brennen lassen kann, in die Luft. Die Retorte wird mittelst Bunsen- oder Berzeliusbrenner langsam angewärmt, allmälig stärker und schliesslich mit voller Flamme so lange erhitzt, bis dicke träge Nebel erscheinen, und nichts von Belang mehr übergeht. Man treibt dann noch den im Retortenhals festsitzenden Theer durch Erwärmen in die Vorlage und kann jetzt durch eine Wägung Wasser

Fig. 32.



und Theer bestimmen. Der Vorlagecylinder wird hierauf in senkrechter Stellung mit heissem Wasser soweit angefüllt, dass das Niveau des obenauf schwimmenden Theeres den Rand des Cylinders erreicht. Bei nicht genügend eintretender Scheidung von Wasser und Theer lässt sich durch ganz schwaches Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure nachhelfen. Zur Abkühlung stellt man jetzt das Ganze in kaltes Wasser, der Theer erstarrt und kann mittelst Horn- oder Holzspatels in Form eines Kuchens leicht abgenommen werden. Er wird jetzt noch zwischen Fliesspapier abgetrocknet und gewogen. Durch Verdoppelung des in Grammen ausgedrückten Theergewichts erhält man die betreffenden Procente. Eine schweelfähige Kohle muss bei einem solchen Versuche zum mindesten noch 9 Proc. Theer ergeben, was einer Ausbeute von 6 Proc. oder 9 kg Theer pro Tonne Kohle im Grossen entspricht. Günstig situirte Schweelereien arbeiten mit 15 bis 18,5 kg Ausbeute. Anstatt eines Cylinders kann als Vorlage auch ein Glaskölbchen von etwa 200 ccm Inhalt genommen werden, dessen Inhalt man zum Schluss mittelst warmen Wassers in einen Cylinder oder in ein Becherglas hineinspült. Im Uebrigen wird dann wie oben beschrieben verfahren.

Um bei der Prüfung des Schweelmaterials Resultate zu erhalten, die einen directen Anhaltspunkt für die Theerausbeute im Grossbetrieb liefern, wird beispielsweise auf der Fabrik Rehmsdorff bei Zeitz der ganze Versuch gleich in einem grossen Apparate zur Durchführung gebracht. Der letztere besteht in einer auf directer Feuerung befindlichen, liegenden Retorte nach Art der alten liegenden Schweelcylinder, in welcher etwa $1^1/_2$ hl Kohle auf einmal abgeschweelt werden können. Die Theerdämpfe gehen durch gut gekühlte Condensationsvorrichtungen, Wasser und Theer laufen in ein Sammelreservoir, werden nach Erwärmen auf 60 bis 70° C., was zur bessern Scheidung nothwendig ist, auf einen Scheidetrichter gebracht und getrennt. Der Theer wird schliesslich direct gewogen. Diese Methode bietet ausser dem oben angedeuteten Vorzug, da man bedeutend mehr Theer erhält, noch die Möglichkeit, ihn genau auf seine Eigenschaften untersuchen zu können.

Beinschwarz und Entfärbungspulver oder Schwärze (kohliger Rückstand aus den Blutlaugensalzfabriken). Diese Materialien werden zum letzten Bleichen des Paraffins in bedeutenden Massen verwendet und müssen einerseits dem geschmolzenen Paraffin die letzten Reste der gefärbten Beimischungen entziehen, andererseits dürfen sie keinerlei Bestandtheile enthalten, die das Paraffin verunreinigen oder gar wieder färben könnten. Es ist hier nicht der Ort, die Frage zu entscheiden, welches der beiden Entfärbungsmittel, Beinschwarz oder Blutlaugensalzschwärze, den Vorzug verdient, es mag genügen, zu constatiren, dass in neuerer Zeit das letztere Material in ungleich grösseren Massen als das Beinschwarz verwendet wird. — Unter allen Umständen müssen die Ent-

färbungsmittel feingemahlene Pulver darstellen und sollen nicht über 10 Proc. hygroskopische Feuchtigkeit enthalten.

Bestimmung des Wassergehaltes. Diese geschieht in gewöhnlicher Weise durch Erhitzen auf 120° und Ermittelung des Gewichtsverlustes.

Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes. Blutlaugensalzschwärze soll im wasserfreien Zustande 15 bis 20 Proc. Kohlenstoff enthalten. In neuerer Zeit werden auch kohlenstoffreichere Entfärbungspulver, mit bis zu 80 Proc. Kohlenstoff, in den Handel gebracht; es sind dies Blutlaugensalzschwärzen, aus welchen mit Salzsäure die unorganischen Bestandtheile [Eisenoxyd, Kalisalze u. s. w.] grösstentheils entfernt wurden. Wegen höheren Preises und langsameren Absetzens dieses präparirten Schwärzepulvers aus dem geschmolzenen Paraffin wird meistens das alte, nicht weiter gereinigte Pulver noch immer vorgezogen. Eine Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes wird nur in seltenen Fällen ausgeführt. Sie geschieht am genauesten auf elementaranalytischem Wege, wobei man unter Umständen jedoch auch noch die theilweise von der Kohle herstammende, im Verbrennungsrückstande zurückgehaltene Kohlensäure berücksichtigen muss. Diese Methode ergiebt zwar sehr genau den wirklichen Kohlenstoffgehalt; da die Wirksamkeit des Materials jedoch nicht allein vom Gehalt an reinem Kohlenstoff, sondern vielmehr an stickstoffhaltiger Kohle abhängt, ist sie hier weniger maassgebend. Wenig genau, doch für gewöhnliche Fälle ausreichend, ist ferner die Bestimmung des Kohlenstoffs durch den Gewichtsverlust, den eine getrocknete Probe beim Veraschen nach üblicher Methode erleidet. Die Ungenauigkeit rührt hier von einem eventuellen Gehalt an Calciumcarbonat her, das beim Glühen seine Kohlensäure theilweise oder ganz abgiebt, so dass auch diese als Kohle mit in Rechnung gezogen wird. Wenn man auch durch nachträgliches Erhitzen mit Ammoniumcarbonat diesen Fehler wieder ausgleicht, so entsteht doch eine bleibende Ungenauigkeit dadurch, dass beim Glühen von Calciumphosphat mit Calciumcarbonat etwas von dem Calcium des letzteren sich mit ersterem unter Freiwerden von Kohlensäure verbindet. Besonders beim Beinschwarz ist der hierdurch entstehende Fehler nicht unbedeutend. — Die am häufigsten angewandte Methode endlich besteht in einer wiederholten Behandlung von 5 bis 10 g des Pulvers mit verdünnter Salzsäure in der Wärme, wodurch man alle fremden Theile mit Ausnahme von Sand und gewissen Silicaten aus der stickstoffhaltigen Kohle herauslöst. Man bringt das Ganze auf ein gewogenes Filter, wäscht die Säure vollständig mit Wasser aus, trocknet und wägt. Das Gewicht giebt Kohle + Sand u. s. w. Durch Einäschern von Filter und Rückstand, wobei die stickstoffhaltige Kohle vollständig verbrennen muss, lässt sich das Gewicht des Sandes direct, das der Kohle durch Differenz bestimmen. Die Methode giebt recht

brauchbare Resultate und ist nicht mit den Fehlerquellen der vorhergehenden behaftet.

Directe Prüfung auf entfärbende Wirkung. Da der Kohlenstoffgehalt eines Entfärbungspulvers keinen sicheren Anhaltspunkt für seine entfärbende Kraft liefern kann, weil diese auch von seiner physikalischen Beschaffenheit abhängt, so muss eine directe Prüfung seiner entfärbenden Wirkung ausgeführt werden. — In einer Porcellanschale schmilzt man 100 g gelbes Paraffin und fügt 1 bis 2 g bei 100 bis 110° getrocknetes Entfärbungspulver oder Beinschwarz zu, erwärmt 5 Minuten unter Umrühren weiter und filtrirt durch ein Papierfilter auf vorgewärmtem Trichter. Das filtrirte Paraffin muss nach dem Erkalten rein weiss erscheinen.

Bei vergleichenden Versuchen zur Feststellung der entfärbenden Wirkung verschiedener Entfärbungsmittel verfährt man in analoger Weise und wechselt nur in den Mengen des zur Entfärbung verwendeten Pulvers.

Prüfung auf färbende Beimischungen. Hierzu werden einige 100 g des kohligen Pulvers mit Photogen übergossen, längere Zeit in der Wärme in verschlossener Flasche stehen gelassen. Das klar über dem Pulver stehende oder abfiltrirte Photogen muss vollkommen farblos sein. Da es jedoch Photogen giebt, das beim Stehen für sich allein schon eine schwache Färbung annimmt, so stellt man bei diesem Versuch, um sicher zu gehen, eine zweite Flasche mit Photogen in der Nähe der ersteren auf und überzeugt sich von ihrer Farblosigkeit. — Schärfer noch als diese Methode ist die folgende: Man kocht etwa 100 g des Pulvers mit Natronlauge, lässt absitzen und beobachtet, ob die überstehende Flüssigkeit farblos ist. Schon ganz geringe Mengen nicht genügend verkohlter Bestandtheile geben sich durch Gelbfärbung der Flüssigkeit zu erkennen. Endlich kann auch noch in der Weise geprüft werden, dass man eine Probe des Pulvers mit einer kleinen Menge blendend weissen Paraffins schmilzt und beobachtet, ob letzteres nach dem Abfiltriren des Pulvers nicht den geringsten Farbenstich angenommen hat.

Schnelligkeit, mit welcher sich ein Entfärbungspulver aus dem geschmolzenen Paraffin absetzt. Vergleichende Vorversuche im Kleinen, wobei man am einfachsten das Gemisch von geschmolzenem Paraffin und Pulver in Glascylindern neben einander sich klären lässt, geben hierfür schon vollkommen genügende Anhaltspunkte.

Englische Schwefelsäure. Dieselbe muss mindestens 95 Proc. Schwefelsäurehydrat, $SO_2(OH)_2$, enthalten und ganz frei von nitrosen Verbindungen sein. Die Prüfung geschieht nach den bei Schwefelsäure angeführten Methoden.

Aetznatron. Dasselbe soll mindestens einen Gehalt von 72 Proc. Na^2O haben, frei von Natriumnitrat und möglichst frei von Natriumchlorid sein. Die Prüfung wird nach der unter Aetznatron angeführten Methode ausgeführt.

Stearin. Dieses wird bei der Paraffinkerzenfabrikation in einer Menge von 2 bis 3 Proc. zugesetzt. Da sehr hoch schmelzende, harte Stearinsorten sich mit weichen Paraffinen nur sehr unvollkommen mischen, muss immer ein Stearin genommen werden, dessen Schmelzpunkt ungefähr mit demjenigen des Paraffins übereinstimmt. Die Bestimmung desselben geschieht nach einer der weiter unten beschriebenen Methoden. Im Allgemeinen nimmt man Stearin vom Schmelzpunkt 57 bis 60° C.

Petroleum. Dieses wird häufig zum sogenannten Verschneiden des Solaröls verwendet. Man ertheilt dem letzteren dadurch die ihm meist fehlende Dünnflüssigkeit. Die Prüfung des hierzu anzuwendenden Petroleums auf specifisches Gewicht geschieht nach der weiter unten beschriebenen Spindelprobe, auf Feuergefährlichkeit nach den unter „Petroleum" angegebenen Verfahren.

Betrieb. Theer. Die Prüfung auf die Beschaffenheit des Theeres wird sowohl bei den kleinen Schweelversuchen, als auch von Zeit zu Zeit im grossen Betriebe ausgeführt. Entsprechend den verschiedenen Theerquantitäten, die hierbei zur Verfügung stehen, sind auch die angewandten Prüfungsmethoden wieder verschieden.

Schmelzpunkt. Dieser bietet aus dem Grunde keinen sicheren Anhaltspunkt, weil nicht allein das Paraffin, sondern auch andere Bestandtheile, harzige Stoffe u. a. den Schmelzpunkt erhöhen. Im Allgemeinen schwankt derselbe zwischen 25 bis 48° C.; er liegt höher bei Theer aus liegenden (43 bis 48° C.), als bei solchem aus stehenden Retorten (28 bis 35° C.). Die Bestimmung kann nach einer der weiter unten beim „Paraffin" beschriebenen Methoden geschehen.

Das specifische Gewicht des Theeres. Dieses wird immer bei neuen Kohlensorten, sehr häufig auch im Betriebe und zwar in den deutschen Fabriken bei einer Temperatur von 35° R. festgestellt. Es hält sich im Allgemeinen innerhalb der Grenzen 0,800 und 0,990; Theere unter 0,800 specif. Gew. gehören jedenfalls zu den Seltenheiten. Gute Sorten zeigen 0,820 bis 0,870 specif. Gew.; bis zu 0,900 sind sie noch brauchbar für die weitere Verarbeitung. Theere über 0,900 specif. Gew. eignen sich nicht mehr zu derselben. Auch hierbei stimmen die Resultate der Versuche im Kleinen nicht mit den im Grossbetrieb erhaltenen überein. Ein und dieselbe Kohle liefert bei dem im kleinen Maassstab durchgeführten Schweelversuch immer einen Theer, dessen specifisches Ge-

wicht um etwa 0,022 höher liegt als bei der Schweelerei im Grossen, weshalb man gewöhnlich auch von den bei kleinen Schweelproben erhaltenen specifischen Gewichten des Theeres 0,022 in Abzug bringt, um die richtigere Zahl für den Grossbetrieb zu erhalten. — Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes ganz geringer Mengen von Theer bedient man sich kleiner Pyknometer aus Glas, je nach den Umständen von 5, 10, 15 oder 20 ccm Inhalt. Dieselben werden in ein Gefäss mit Wasser von etwa 50° eingesetzt, dessen Temperatur mittelst eines neben dem Pyknometer eingesenkten Thermometers bestimmt wird. Ist die Temperatur auf 35° R. gesunken, so wird die Bestimmung ausgeführt. Wenn grössere Mengen von Theer zur Verfügung stehen, so stellt man stets das specifische Gewicht derselben mittelst des Aräometers fest, dessen specielle Construction und Gebrauch weiter unten (unter „Prüfung der Oele") beschrieben sind. — Die Spindeln zur Prüfung des Theeres nach Vorschrift des „Vereins für Mineralöl-Industrie zu Halle a. S." gefertigt, zeichnen sich durch grössere Luftgefässe, sowie dadurch gegenüber den Oelspindeln aus, dass die Normaltemperatur für dieselben 35° R. beträgt. Diese höhere Temperatur ist wegen der Consistenz des Theeres nothwendig. Da sehr selten Theere unter 0,800 specif. Gew. erhalten werden, reicht man mit zwei Spindeln, die eine von 800 bis 900, die andere von 900 bis 1000 aus.

Prüfung des Theeres durch fractionirte Destillation (auf seinen Gehalt an Oel, Paraffin u. s. w.). Diese wird hauptsächlich dann ausgeführt, wenn es sich darum handelt, die Abbauwürdigkeit neuer Strecken und Lager von Schweelmaterial festzustellen. Ganz kleine Mengen Theer lassen sich nach dieser Methode selbst mit nur annähernder Genauigkeit nicht mehr prüfen; es sollten dazu mindestens 200 g zur Verfügung stehen. Noch besser ist es, Quantitäten von mehreren Kilogramm anwenden zu können.

Zur Ausführung der Destillation in kleinerem Maassstabe destillirt man 200 g Theer aus einer entsprechend grossen Retorte ab und trennt ihn dabei in folgende Producte: 1) Wasser; dasselbe geht zuerst über und ist meist nur in unerheblicher Menge vorhanden. 2) Braunkohlentheeröle; dieselben gehen theilweise schon mit den Wassertropfen, in ihrer Hauptmasse aber erst nachher über. Diese zweite Fraction wird unterbrochen, sobald das übergehende Destillat auf eine gut, am besten mit Eis gekühlte Glas- oder Metallplatte aufgetropft erstarrt. 3) Rohparaffin; dasselbe wird von dem eben erwähnten Punkte ab aufgefangen und zwar so lange, bis sich eigenthümliche braungelbe, qualmige Dämpfe, Zeichen einer beginnenden Zersetzung der destillirenden Masse, bilden. Rohöle und Rohparaffin sollen zusammen etwa 95 Proc. des Theergewichts ausmachen. In Theeren aus stehenden Retorten (Cylindern) verhält sich das Gewicht der ersteren zu dem des letzteren etwa wie 1:1, bei Theeren aus liegenden Retorten wie 4:5.

Nach dem Paraffin bis zu Ende der Destillation geht 4) eine schmierige Masse über, deren Menge man ebenfalls bestimmen kann. Sie wird im Grossbetrieb am besten mit Theer neuerdings der Destillation unterworfen. 5) Koaks; diese bleiben als fester Rückstand in der Retorte und können direct gewogen werden. Bei Theer aus stehenden Retorten soll ihr Gewicht nur $^1/_2$ bis 2 Proc., bei solchen aus liegenden $1^1/_2$ bis höchstens 4 Proc. betragen. Beträgt ihr Gewicht mehr als 2 bezw. 4 Proc., so ist der Theer nicht mehr „gut" zu nennen. Was noch am ursprünglichen Gewicht des Theers fehlt, bezeichnet man 6) als Gase bezw. Verlust (etwa 1 bis 2 Proc.).

Soll die fractionirte Destillation in grösserem Maassstabe durchgeführt werden, so bedient man sich einer kleinen gusseisernen Blase von etwa 15 l Inhalt verbunden mit einem mindestens 1 m langen Liebig'schen Kühler oder auch einer Kühlschlange. Die zum Destilliren verwendete Menge Theer richtet sich nach der Grösse der Versuchsblase. Es ist nothwendig, dieselbe von vornherein mindestens zur Hälfte mit Theer anzufüllen, d. h. wenn die Blase 15 kg fasst, so soll man nicht unter 7,5 kg destilliren. Berücksichtigt man diesen Umstand nicht, sondern destillirt z. B. nur 4 kg Theer aus einer Blase von 15 kg Füllraum, so erhält man in Folge starker Vergasung einen ungeheuren Ausfall an Destillat. Hat man es daher mit einer armen Kohle zu thun, so muss man den Schweelversuch so oft wiederholen, bis man die genügende Menge Theer beisammen hat (falls es dann überhaupt noch wünschenswerth ist, letzteren auf seine Beschaffenheit zu prüfen). Leitung und einzelne Theile dieser Fraction sind die gleichen, wie bei der Arbeit im Kleinen, nur lassen sich Wasser und Oel hier bei der relativ grösseren Menge durch Scheidetrichter trennen und einzeln bestimmen.

Oele. *Erstarrungspunkt.* Dieser wird bei den Rohölen sowie bei den Pressölen während des Destillationsbetriebs bestimmt, um den Punkt zu constatiren, bei welchem die Destillation des Paraffins ihren Anfang nimmt. Zu diesem Zweck lässt man, wenn man den Moment für gekommen erachtet, eine kleine Menge der aus den Blasen überdestillirten Flüssigkeit, wie dies auch schon oben für den Versuch im Kleinen beschrieben ist, auf eine, am besten mit Eis gut gekühlte Glas- oder Metallplatte, oder auch auf einen vorher einige Zeit in kaltes Wasser eingetauchten Ziegelstein tropfen und beobachtet, ob die Masse beim Herablaufen zum mindestens gallertartig erstarre. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, wird das Destillat, von jetzt ab Paraffinmasse, in einen anderen Behälter abgeleitet.

Die Prüfung der Oele auf ihre Erstarrungstemperatur kann aus verschiedenen Gründen wünschenswerth sein. Im Betriebe z. B. ist es von Vortheil, die Ablauföle, welche bei der zweiten bis vierten Krystallisation des Paraffins fallen, durch Abkühlen darauf zu prüfen, ob das Paraffin genügend aus denselben ausgeschieden ist. Sie sollen nicht über

— 5° erstarren. Ebenso stellt man an diejenigen schweren Oele, welche als feinere Maschinenschmieröle abgesetzt werden, die Anforderung, dass sie nicht über 0° fest werden. Die Probe wird einfach in der Weise angestellt, dass man in ein dünnwandiges Reagenzglas eine etwa 7 cm hohe Schicht des Oeles giesst, ein Thermometer einsenkt, oben lose verstopft, das Ganze in eine Mischung von Eis und Kochsalz einsetzt und die Temperatur beobachtet, bei welcher das Festwerden erfolgt.

Bestimmung des Kreosots. Diese geschieht 1) sowohl im Rohöl, um die ungefähre Menge des zum Reinigen nöthigen Aetznatrons zu ermitteln, als auch 2) in den raffinirten Oelen, um sich von der genügenden Reinigung desselben zu überzeugen. In beiden Fällen wird nach der gleichen Methode gearbeitet. Der Kreosotgehalt des Rohöls ist sehr schwankend. In extremen Fällen bewegt er sich zwischen 2 und 20 Proc., bei gewöhnlichen Oelen zwischen 5 und 6 Proc. Wenn er über 10 Proc. steigt, so wird das betreffende Oel einer nochmaligen fractionirten Destillation unterworfen und werden dabei nur die zuerst überdestillirenden Theile, die kreosotarm sind, aufgefangen. Während der Destillation werden dann Kreosotbestimmungen ausgeführt, um den Punkt zu bestimmen, bei welchem der Kreosotgehalt zu hoch (über 10 Proc.) steigt.

Bei der Bestimmung des Kreosotgehaltes nach Volumprocenten wird ein bestimmtes Volumen des kreosothaltigen Oeles mit Natronlauge geschüttelt und die Volumenverminderung bestimmt, welche das Oel in Folge der Abgabe des Kreosots erleidet. Da sich Kreosotnatrium und Natronlauge nicht mit einander vermischen, ersteres vielmehr in Form einer dunklen Schicht in der Mitte zwischen Oel und Aetznatron sich ansammelt, kann man auch das Volumen dieses Kreosotnatriums ablesen, und da es ungefähr zu gleichen Volumtheilen aus Kreosot und aus Natron besteht, daraus den Kreosotgehalt berechnen. Je nach der Menge des Oels, das man zur Untersuchung verwenden will, werden graduirte Cylinder von 100 bis zu 1000 ccm Inhalt zu dem Versuch genommen. Man füllt z. B. in einen Cylinder von 1000 ccm 800 ccm Rohöl und 200 ccm Natronlauge vom specif. Gew. 1,36 (1,35 bis 1,40), schüttelt gut durch und lässt die drei Schichten sich scheiden. Die von der Oelschicht verschwundenen Cubikcentimeter dividirt durch 8 zeigen direct die Volumprocente Kreosot an, die in dem Rohöl enthalten sind. Oder aber, man bringt, wenn nur wenig Oel zur Prüfung vorhanden ist, 50 ccm Oel mit 10 ccm Natronlauge in einen graduirten Cylinder von 100 ccm Inhalt, schüttelt gut durch und lässt die Stoffe sich scheiden, das Volumen der Mittelschicht (Kreosotnatrium), in Cubikcentimetern ausgedrückt, giebt dann, da nur 50 ccm Oel angewandt wurden, direct die Volumprocente des Kreosots an. Für den Fall, dass die Trennung der Schichten nicht genügend eintreten will, kann durch vorübergehendes Erwärmen (Einstellen in warmes Wasser) nachgeholfen werden. Da, wie

sich Ref. überzeugt hat, die verschiedenen Kreosotnatriumschichten nicht immer zu gleichen Theilen aus Kreosot und Natron bestehen, empfiehlt sich jedenfalls die erstere der beiden Bestimmungsmethoden (Ablesen der Volumverminderung des Oeles) unter allen Umständen als die sicherere.

Soll der Kreosotgehalt nach Gewichtsprocenten ermittelt werden, so muss man vor und nach dem Schütteln mit Natronlauge das specifische Gewicht des Oeles nach der unten zu beschreibenden Methode bestimmen. Durch Multiplication der Anzahl der angewandten Cubikcentimeter mit dem specifischen Gewichte erhält man das absolute Gewicht des angewandten Oeles in Grammen, während die Multiplication der nach dem Schütteln restirenden Cubikcentimeter des Oeles mit dessen specifischem Gewicht dessen absolutes Gewicht ergiebt. Die Differenz der beiden Oelgewichte giebt das Gewicht des Kreosots in Grammen, die sich dann leicht in Procente umrechnen lassen. Ist z. B. das specifische Gewicht des Rohöls 0,859, dessen angewandtes Volumen 800 ccm, das specifische des Oeles nach dem Schütteln mit Aetznatron 0,854, sein Volumen noch 750 ccm, so erhält man die Gewichtsprocente Kreosot nach der Formel:

$$\frac{(800 \times 0{,}859) - (750 \times 0{,}854)}{(800 \times 0{,}859)} \cdot 100 = 6{,}7.$$

Bestimmung des specifischen Gewichts der Oele. Diese wird im Destillationsbetrieb zur Beurtheilung der übergehenden Fractionen und zur Leitung des Betriebes consequent ausgeführt und liefert beim Verkauf der Oele dem Abnehmer die für ihn wichtigsten Anhaltspunkte. Bei der Destillation des Rohöls werden die übergehenden Producte gewöhnlich in drei Theile — leichtere Oele (bis zum specif. Gew. 0,850), Rothöl (Green-Oil: bis zur Erstarrung des Destillates) und Rohparaffin — getrennt aufgesammelt; es muss hierbei selbstverständlich durch Bestimmung des specifischen Gewichts der übergehenden Theile der Punkt festgestellt werden, wo die erste Fraction beendigt ist und die zweite beginnt. Das leichte Oel, von dieser ersten Destillation des Rohöls herrührend, wird nun einer weiteren Rectification unterworfen, wobei dann gewöhnlich wieder in drei Fractionen — Benzin oder Photogen (specif. Gew. 0,760 bis 0,800), Solaröl (specif. Gew. 0,810 bis 0,830) und Gelböl (specif. Gew. 0,840 bis 0,860) — geschieden wird.

Als Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Mineralöle bedient man sich fast ausschliesslich der Aräometer und zwar besonderer Oelspindeln von derjenigen Construction, wie sie vom „Verein für Mineralöl-Industrie zu Halle a. S." festgesetzt worden ist[1]). Der ganze Satz enthält neben dem Glascylinder zur Aufnahme des zu prüfenden Oels drei Spindeln für die specifischen Gewichtsintervalle 0,700

[1]) Zu beziehen von Ferdinand Dehne, Halle a. S.

bis 0,800; 0,800 bis 0,900; 0,900 bis 1,000, wobei jedoch die Decimalstellen als ganze Zahlen figuriren, so dass sich specifische Gewichtsgrade ergeben von 700 bis 800, 800 bis 900 und 900 bis 1000. In diesen Graden sind die Angaben dieses Fabrikationszweiges gewöhnlich gemacht. Die Spindeln enthalten zugleich kleine Thermometer, auf welchen die Normaltemperatur, d. i. 14° R., besonders angezeichnet ist. Für jeden Temperaturgrad über, bezw. unter der Normaltemperatur muss ein specifischer Gewichtsgrad zugezählt, resp. in Abzug gebracht werden, um das wirkliche specifische Gewicht zu erhalten. Im Uebrigen ist die Handhabung dieser Apparate ganz die gleiche, wie bei jeder aräometrischen Probe. Auch die Vorrichtungen, welche am Ende der Kühlschlangen angebracht sind, um eine continuirliche Beobachtung des specifischen Gewichtes der ablaufenden Oele zu ermöglichen, schliessen sich in ihrer Einrichtung den bekannten Apparaten der Branntweinbrennereien, der Schwefelsäurefabriken u. s. w. an oder sind noch einfacher construirt.

Kohlungsrückstände (Beinschwarz oder Schwärze mit Paraffin imprägnirt). Die Prüfung derselben auf ihren Paraffingehalt geschieht nach der weiter unten (unter „Ozokerit") genauer beschriebenen Methode.

Erzeugniss. Paraffin. *Aeussere Merkmale* (deren sich der Praktiker bei Beurtheilung eines Paraffins bedient). Diese bestehen in der vollständig weissen Farbe, einem hellen Klang beim Anschlagen, völlig trocknem Anfühlen, gleichmässig durchscheinender Beschaffenheit, krystallinischer Structur, Geruchlosigkeit des Materials.

Schmelzpunkt. Das Paraffin wird sowohl im Betrieb während der verschiedenen Raffinationsstadien, als auch vor Allem als fertige Waare auf seinen Schmelzpunkt untersucht. Innerhalb gewisser Grenzen hat es der Fabrikant so ziemlich in der Hand, Paraffinsorten von beliebigen Schmelzpunkten zu erzeugen und es werden in der That von den deutschen Fabriken zur Zeit Paraffine, die bei gewöhnlicher Temperatur Talgconsistenz zeigen, bis zu solchen vom Schmelzpunkt 61° C., in den Handel gebracht. Je höher der Schmelzpunkt, desto werthvoller ist das Material (per 50 k wird für jeden Grad höheren Schmelzpunkt $^1/_2$ bis 1 Mark mehr bezahlt). Da demnach für den ganzen Paraffinhandel der Schmelzpunkt der Waare von allergrösster Bedeutung ist, und da sich in Folge der Anwendung verschiedener Bestimmungsmethoden sehr häufig Differenzen zeigten, hat der „Verein für Mineralöl-Industrie zu Halle a. S." eine Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes festgesetzt, die im Paraffinhandel der dortigen Gegend für die Geschäfte massgebend ist.

Bestimmung des Schmelzpunktes des Paraffins nach der Methode des Vereins für Mineralöl-Industrie. Die Methode beruht auf der Beobachtung des Temperaturgrades, bei welcher ein ge-

schmolzener Paraffintropfen zu erstarren beginnt. In Folgendem ist die officielle Vorschrift dem Wortlaute nach wiedergegeben:

„Ein kleines, mit Wasser gefülltes Becherglas von ungefähr 7 cm Höhe und 4 cm Durchmesser wird bis ungefähr 70° C. erwärmt und auf das erwärmte Wasser ein kleines Stückchen des zu untersuchenden Paraffins geworfen, so gross, dass es nach dem Zusammenschmelzen ein rundes Auge von etwa 6 mm Durchmesser bildet. Sobald dies flüssig, wird in das Wasser ein Celsius'sches Thermometer von der durch den Verein für Mineralöl-Industrie festgestellten Einrichtung so tief eingetaucht, dass das längliche Quecksilbergefäss des Thermometers ganz vom Wasser bedeckt wird. In dem Augenblicke, wo sich auf dem Paraffinauge ein Häutchen bildet, wird der Schmelz- resp. Erstarrungspunkt an der Scala des Thermometers abgelesen. Während dieser Operation muss das Becherglas durch eine Umgebung von Glastafeln sorgfältig vor Zugluft geschützt werden, auch darf der Hauch des Mundes beim Beobachten der Scala das Paraffinauge nicht treffen" [1]).

Die Methode erfordert, wenn sie genaue Resultate ergeben soll, eine ganz minutiöse Durchführung. Schon wenn z. B. das Wasser von Anfang an etwas höher als nach Vorschrift erhitzt wird, erhält man ein abweichendes Resultat. Der Tropfen geschmolzenen Paraffins breitet sich in Folge dünner Consistenz viel weiter aus und der Schmelzpunkt wird niedriger. Je weniger dagegen das Wasser über den Schmelzpunkt des Paraffins erhitzt wird, desto mehr wölbt sich der Tropfen über dem Wasserniveau und desto höher fällt der Schmelzpunkt aus. Auch erhält man wegen stärkerer Luftkühlung einen höheren Schmelzpunkt, wenn das Bechergläschen bis an den Rand mit Wasser gefüllt, als wenn es beispielsweise nur halb angefüllt ist. Auch die Zimmertemperatur ist von Einfluss; nach einem Privatübereinkommen werden die Bestimmungen womöglich in Räumen von $17^1/_2$° C. ausgeführt. Insbesondere aber muss die Probe vor jedem kalten Luftzuge sorgfältig geschützt werden, darf z. B. in der Winterzeit einem kalten Fenster nicht zu nahe stehen. Es empfiehlt sich sehr, das Bechergläschen mit dem Paraffintropfen in einem mit Thürchen versehenen Glaskasten aufzustellen, durch dessen Holzdeckel das Thermometer, mittelst eines Korkes oder eines besonderen Gestelles befestigt, in das Bechergläschen eintaucht. Der Kasten hat eine Höhe von etwa 20 cm, eine Breite und Tiefe von je 10 cm und wird derart in einiger Entfernung von dem Fenster aufgestellt, dass sich für das Auge des Beobachters das Licht auf der Oberfläche des Tropfens spiegelt. Hierbei lässt sich am genauesten der Punkt erkennen, bei welchem eine irisirende Haut mit krystallinischer Erstarrung auf dem Tropfen sich zu bilden beginnt. Uebrigens fallen trotz aller Sorgfalt die Resultate nach

[1]) Vom „Verein für Mineralöl-Industrie" geprüfte Thermometer sind zu beziehen von Ferd. Dehne und von Jul. Herm. Schmidt, beide zu Halle a. S. Die Temperaturgrade gehen von — 20 bis 100° C.

dieser Methode immer etwas höher aus als die in chemischen Laboratorien meist üblichen und jedenfalls auch richtigeren Schmelzpunktsbestimmungen in Capillarröhrchen. Endlich muss noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass bei Paraffinen, die aus sehr niedrig schmelzenden und sehr hoch schmelzenden, also sehr weichen und sehr harten Massen gemischt sind, dadurch leicht eine Täuschung in der Bestimmung des Schmelzpunktes entsteht, dass sich an der Oberfläche eine feste Haut bildet, die, weil sie amorph und durchsichtig ist, unter Umständen kaum gesehen werden kann. Hat man es mit solchen Paraffinen zu thun, so muss man durch Berührung und Bewegung des Tropfens mittelst eines feinen Platindrahtes die gebildete Haut durch die Faltenbildung wahrzunehmen suchen. — Ebenso wichtig für die Erlangung des richtigen Schmelzpunktes einer Paraffinmasse ist übrigens die Art und Weise der Probenahme. Da die Paraffinplatten, -kerzen u. s. w. selbstverständlich von der Oberfläche her erstarren, sammeln sich während des Erstarrens im Innern immer, nach Art einer Mutterlauge, leichter schmelzbare Massen an, die dann bei noch weiterer Abkühlung zwar ebenfalls fest werden, sich aber mit dem vorher erstarrten nicht mehr mischen. Daher kommt es, dass wenn die Schmelzprobe aus dem Innern einer Paraffinmasse entnommen wird, der Schmelzpunkt immer niedriger ausfällt, als mit Paraffin von der Aussenseite. Je dicker das betreffende Stück Paraffin ist, desto verschiedener sind die Schmelzpunkte der inneren und äusseren Theile. Man muss deshalb immer dafür sorgen, bei der Entnahme der Probe entsprechende Mengen innerer und äusserer Theile zu mischen. — Ein besonderer Missstand bei Bestimmung des Schmelzpunktes von Paraffinkerzen mit Stearingehalt tritt dadurch ein, dass das Paraffinauge kurz vor Eintritt des Erstarrungspunktes anfängt nach verschiedenen Richtungen auszulaufen. Man muss für genauere Bestimmungen hierbei häufig andere Methoden der Feststellung des Schmelzpunktes zu Hülfe nehmen.

Bestimmung des Schmelzpunktes des Paraffins nach englischer Methode. In England und theilweise auch noch in Deutschland wird der Schmelzpunkt des Paraffins nach folgender Methode bestimmt. Auf den Boden eines Glaskölbchens von etwa 150 ccm Inhalt bringt man soviel Paraffin, dass es in geschmolzenem Zustande das Eintauchen des länglichen Quecksilbergefässes eines Thermometers ermöglicht. In dem Halse des Kölbchens ist das Thermometer mittelst eines mit Luftrinne versehenen Korkes so befestigt, dass es durch Verschiebung beliebig höher oder niedriger gestellt werden kann. Man erwärmt vorsichtig bis zur vollständigen Verflüssigung des Paraffins und taucht das Thermometer ein. Nachdem letzteres sich erwärmt hat und wieder soweit nach oben verschoben ist, dass das Quecksilbergefäss über dem Paraffinniveau steht, wird das Kölbchen derart gegen das Licht zu aufgestellt, dass eine Spiegelung auf dem Quecksilbergefäss zu bemerken ist. So lange das Paraffin flüssig ist, bleibt die Spiegelung vollständig klar, wie bei Wasser;

sobald aber durch die eingetretene Abkühlung das Paraffin erstarrt, tritt deutliches Erblinden ein. In diesem Moment wird die Temperatur am Thermometer abgelesen. Daran, dass der am Thermometergefäss immer anhängende Tropfen jedesmal zuerst erstarrt, hat man ein Mittel, den ungefähren Zeitpunkt des Erblindens schon vorher kennen zu lernen, um dann schärfer beobachten zu können. Die Methode hat den grossen Vorzug, dass leichter eine Durchschnittsprobe auszuführen ist, sowie dass eine Controlbestimmung durch schwaches Wiedererwärmen des Quecksilbergefässes, Aufstellen und Beobachten in der gleichen Weise wie beim ersten Versuch sehr rasch und leicht ausgeführt werden kann. Weniger zu empfehlen ist die Abänderung der letztern Methode dahin, dass man nur das Thermometer erwärmt, das heisse Quecksilbergefäss an das zu untersuchende Paraffin andrückt, um auf diese Weise den geschmolzenen Paraffinüberzug zu erhalten, worauf in der gleichen Weise die Erstarrung des Paraffins durch Erblinden beobachtet wird. Insbesondere fällt dabei der Vorzug einer richtigeren Durchschnittsprobe vollständig fort.

Oele. Die Prüfung derselben geschieht hauptsächlich im Fabrikbetrieb, also gelegentlich ihrer Gewinnung und bezieht sich zunächst auf specifisches Gewicht, worüber die genaueren Angaben schon weiter oben (S. 114) gemacht sind. Will man das Solaröl auf Feuergefährlichkeit untersuchen, so geschieht es nach den unter „Petroleum“ beschriebenen Methoden. Bei der Prüfung der Oele auf genügende Reinigung lassen sich Reste von Brandharz u. s. w. durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure, wobei das Oel sich eventuell dunkel färbt, Kreosot durch Ausschütteln mit Wasser und Versetzen des wässerigen Auszuges mit Eisenoxydlösung — ein auch nur minimaler Kreosotgehalt bedingt eine dunkle Färbung —, saure und basische Substanzen mittelst Lackmuspapier nachweisen.

Erstarrungspunkt. An diejenigen schweren Oele, welche als Maschinenöle, also als Schmieröle [1]) abgesetzt werden, wird die Anforderung gestellt, dass sie nicht über 0° erstarren. Die Probe wird in der S. 6 beschriebenen Weise ausgeführt. Im Uebrigen erfolgt der Verkauf der verschiedenen noch nicht näher bezeichneten schweren Oele (Gelböl, Gasöl etc.) fast nur nach specifischem Gewicht und nach dem Aussehen.

Grude (der Koaksrückstand aus den Schweelretorten). Diese wird, da man sie neuerdings als Brennmaterial verwendet, von Zeit zu Zeit auf ihren Aschengehalt nach gewöhnlicher Methode geprüft. Jedenfalls darf sie nur ganz geringe Mengen in Wasser löslicher Salze enthalten.

---

[1]) Der Artikel „Schmiermittel“ folgt dem Capitel „Seife“ (Bd. II).

Ausserdem untersucht man höchstens noch, ob sie beim Erhitzen auf Platinblech oder in einem eisernen Löffel an freier Luft keinen theerigen Geruch und keine Dämpfe mehr liefert, ob sie also vollkommen verkokt ist, was für ihre Verwendung in den Grudeöfen Belästigungen zur Folge haben würde.

---

2) Ozokerit und Ceresin.

Uebersicht. Die Fabrikation des Ceresins und der verschiedenen Ceresinpräparate aus galizischem Ozokerit oder Erdwachs ist ein noch in den Anfängen liegender und, sofern die betreffenden Methoden und Apparate nicht der ungleich ausgebildeteren Paraffin- und Mineralölindustrie entlehnt sind, bezüglich seiner Technik noch sehr der Vervollkommnung bedürftiger Industriezweig. Dementsprechend ist auch die Controle im Betrieb der Ceresinfabriken eine noch unvollkommene, kann auch zur Zeit noch eine einfache sein, denn das Material kommt dem Fabrikanten in den wenigen Metamorphosen, die es durchzumachen hat, kaum ausser Augen; auch sind die Operationen, welche ausgeführt werden, um das von Natur gefärbte Material in ungefärbtem, „gebleichtem" Zustand zu erhalten, in chemischer Beziehung so einfach, dass es besonderer wissenschaftlicher Methoden, um den richtigen Verlauf derselben zu überwachen, nicht bedarf.

Der Rohstoff, der Ozokerit wird von Zeit zu Zeit, die Erzeugnisse, die verschiedenen Sorten von Ceresin, werden regelmässig auf ihren Schmelzpunkt geprüft; im Betrieb sind nebst mehreren äusseren, an dem in Verarbeitung begriffenen Wachs auftretenden, Merkmalen nur noch die Beobachtungen mit dem Thermometer von Bedeutung. Nur in einigen Etablissements prüft man in neuester Zeit die verschiedenen, im Handel vorkommenden, Entfärbungspulver auf ihre entfärbende Wirkung, die Kohlungsrückstände auf ihre genügende Erschöpfung an Ceresin, die rauchende Schwefelsäure auf ihre Stärke und Reinheit, das Aetznatron auf seinen Gehalt.

Rohstoff. Ozokerit. Die Prüfung desselben erstreckt sich auf Schmelzpunkt, Reinheit und Ausbeute.

Schmelzpunkt. Dieser wird nach den weiter unten bei der Prüfung des Ceresins angegebenen Methoden bestimmt. Die in Galizien geförderten, handelsüblichen Waaren schwanken im Schmelzpunkt zwischen 50

und 80° C., doch sind die in der Mitte liegenden, also etwa zwischen 60 und 70° schmelzenden Sorten die beliebtesten. Die niedriger schmelzenden (bekanntlich giebt es Ozokerit, der schon bei gewöhnlicher Temperatur Talgconsistenz zeigt) geben ein zu weiches Ceresin, die sehr hoch schmelzenden dagegen mischen sich in der Fabrikation schwer mit der Schwefelsäure, lassen sich also nur schlecht verarbeiten.

Reinheit. Zur Beurtheilung dieser bieten schon Farbe und Structur gewisse Anhaltspunkte; die reinsten Sorten sind hell und haben eine strahlige, fast krystallinisch erscheinende Structur. Der Geruch darf nicht empyreumatisch asphaltartig sein. Verunreinigt ist das Material hauptsächlich durch Wasser, Rückstände aus den Petroleumraffinerien, durch das sogenannte Bollankawachs (ein unangenehm riechendes, bei Drohobicz vorkommendes Erdwachs von sehr geringer Qualität), auch durch erdige wie durch asphaltartige Beimischungen, welch' letztere sich durch Ueberhitzung des Wachses beim Ausschmelzen bilden und den Reinigungsprocess nicht unerheblich erschweren.

Die Nachweisung und Bestimmung des Wassers geschieht nur annähernd und wird durch Erwärmen einer mindestens 20 g betragenden Probe des Ozokerits bis auf 120° C. in einer kleinen Retorte mit gut gekühlter Vorlage ausgeführt. Die Vorlage wird vor- und nachher gewogen und ergiebt so den ungefähren Wassergehalt (meist ist dem Wasser etwas Oel beigemischt).

Rückstände von der Petroleumverarbeitung, auch andere weiche und ölhaltige Abfälle, welche dem Ozokerit aus betrügerischer Absicht nicht selten zugesetzt werden, lassen sich, sofern sie in erheblicheren Mengen vorhanden sind, zugleich mit dem Wasser (in der kleinen Retorte mit Vorlage) erkennen; nur wird dabei auf 150° erwärmt. Wasser und Oel destilliren über und werden gewogen. Man muss sich übrigens hüten, aus dem Auftreten geringer Mengen von Oel bei diesem Versuch auf die Anwesenheit einer absichtlichen Beimischung zu schliessen, da sehr viele Ozokeritsorten beim Erwärmen auf 150° mit den Wasserdämpfen geringe Mengen von Oel abgeben. Als Norm für reine und gute Ozokeritsorten gilt nur, dass die Gesammtmenge von Wasser und Oel 5 Proc. des Ozokeritgewichtes nicht übersteigen darf.

Das Bollankawachs lässt sich nur durch den Geruch, sowie durch Aussehen und Consistenz erkennen; chemische Methoden für seine Nachweisung existiren noch nicht, was in der grossen Aehnlichkeit des Materials mit dem Ozokerit seinen Grund hat.

Erdige Theile kommen in dem Ozokerit vor in Folge nicht sorgfältiger Arbeit beim Ausschmelzen des Materials, werden jedoch auch in betrügerischer Absicht zugesetzt. Ihre Nachweisung geschieht durch Auflösen von 5 bis 10 g Erdwachs in dem 3- bis 4 fachen seines Gewichts an Petroleumbenzin oder auch gewöhnlichem Petroleum unter schwachem

Erwärmen. Man filtrirt durch ein gewogenes Filter, wäscht mit Petroleumbenzin aus, trocknet und wägt den erdigen Rückstand.

Durch Ueberhitzen verbrannte, asphaltartige Beimischungen, die durch unvorsichtiges Ausschmelzen des Wachses sich bilden, lassen sich schon an der dunklen Farbe des Materials, besser noch an der dunklen Färbung einer in Petroleumbenzin gelösten Probe erkennen. Stark verbrannte Wachstheile sind überhaupt unlöslich in jener Flüssigkeit und geben sich durch einen kohligen Rückstand zu erkennen.

Ausbeute. In England, wo der Ozokerit zur Zeit nicht gebleicht, sondern auf Paraffin und Oel abdestillirt wird, prüft man das Material von Zeit zu Zeit durch eine Destillationsprobe im Kleinen. Dr. Hasswell bedient sich dazu einer kupfernen Retorte von etwa 1 l Inhalt, deren Helm luftdicht aufzuschrauben ist, und durch welchen ein kupfernes Rohr auf $1^1/_2$ bis 2 Atmosphären gespannten Wasserdampf in den oberen Theil der Retorte führt. Letztere wird mit einer gewogenen Menge Ozokerit bis auf etwa $^2/_3$ angefüllt und auf Kohlen- oder Gasfeuer erhitzt. Der Helm communicirt mit einer guten Kühlvorrichtung, worin sich die Paraffin-, Oel- und Wasserdämpfe vollständig verdichten. Man muss auf diese Weise aus guten Ozokeritsorten 95 Proc. eines butterartigen Destillats erhalten, welches bei weiterer Rectification circa 60 Proc. Paraffin und 35 Proc. Oel liefern soll. H. Schwarz führt die Destillation des Ozokerits im Vacuum aus.

Schwärze. Die zum letzten Entfärben, dem sogenannten „Kohlen" des Wachses, verwandten Pulver, zur Zeit statt des früher üblichen Beinschwarzes fast ausschliesslich die „Schwärze" der Blutlaugensalzfabriken, werden bei Neuankäufen und auch von Zeit zu Zeit während des regelmässigen Betriebes auf Wassergehalt und entfärbende Wirkung geprüft. Die Methoden sind die gleichen, wie sie schon unter dem Artikel „Paraffin und Mineralöle" (S. 110 ff.) beschrieben wurden. Auch die Bestimmung des Kohlenstoffs u. s. w. kann nach den gleichen Methoden, wie dort beschrieben, geschehen.

Rauchende Schwefelsäure und **Aetznatron** werden nach den üblichen Methoden geprüft. Es ist von grosser Wichtigkeit, dass die Schwefelsäure sehr viel Anhydrid enthält, man verlangt deshalb vor Allem, dass sie stark an der Luft rauche. Dass man der englischen, also nicht rauchenden Schwefelsäure die letztere Eigenschaft vermittelst wasserfreien Natriumsulfats ertheilen kann, ist eine bekannte Thatsache. Die Anwesenheit von Natriumsulfat, überhaupt von gelösten Salzen lässt sich jedoch leicht durch Verdampfen der Säure in einem Platintiegel oder in einer Platinschale constatiren; es darf dabei kein nennenswerther Rückstand hinterbleiben.

Betrieb. Im Betriebe spielen die Beobachtungen mit dem Thermometer eine sehr wichtige Rolle. Sowohl während des „Säuerns“ (Behandlung mit rauchender Schwefelsäure), als auch während des eventuellen „Laugens“ (Behandlung mit Natronlauge) und des „Kohlens“ (Behandlung mit Blutlaugensalzschwärze oder Beinschwarz) werden ganz bestimmte Temperaturen eingehalten. Allgemein Gültiges lässt sich jedoch hierüber nicht anführen, denn fast jede Fabrik hat ihr besonderes Verfahren.

Erzeugniss. Ceresin. *Uebersicht.* Die Prüfung desselben geschieht theils bloss nach äusseren Merkmalen — die hauptsächlichsten Anforderungen sind je nach der Sorte gelbe bis weisse Farbe, wachsartige Consistenz mit muscheligem Bruch und Geruchlosigkeit —, theils durch den Schmelzpunkt. Der letztere schwankt nach der Beschaffenheit des angewandten Rohmaterials zwischen sehr weiten Grenzen. Es giebt Ozokeritpräparate (Mineralfett, Mineraltalg), die wenig über gewöhnlicher Temperatur schmelzen, aber auch solche, deren Schmelzpunkt über 80° liegt. Die gesuchtesten Sorten sind wegen der Verwendungen, die das Ceresin findet, jedenfalls diejenigen, deren Schmelzpunkt ungefähr mit dem des Bienenwachses übereinstimmt, die also bei 60 bis 65° schmelzen.

Schmelzpunktbestimmungen. Diese werden meistens nach der sehr einfachen, für die Zwecke des Ceresingeschäftes genügend scharfen, Methode von Pohl ausgeführt. In dem etwa 20 bis 25 cm langen, 1,5 bis 2 cm weiten Glasrohr *a* (Fig. 33) ist das Thermometer *b* mittelst eines mit Luftrinne versehenen Korkes so befestigt, dass sich das Quecksilbergefäss fast ganz im untersten Theile des Glasrohres befindet. An dem Quecksilbergefässe wird durch Eintauchen in das geschmolzene Material ein kleines Quantum Ceresin befestigt. Das Ganze wird dann in das mit Wasser gefüllte Becherglas *c* eingesetzt und letzteres allmälig erwärmt. In dem Moment, in welchem das so in einem mit warmem Wasser geheizten Luftbad befindliche Ceresin an dem Thermometer schmilzt und von dem Quecksilbergefäss abtropft, wird der Schmelzpunkt abgelesen. Die andere, etwas genauere Methode von

Fig. 33.

Kletzinsky, deren man sich in der Ceresinindustrie ebenfalls bedient, besteht in dem Anschmelzen eines etwa linsengrossen Stückchens Ceresin an die tiefste Stelle eines in einem sehr scharfen Winkel nach unten gebogenen Glasstabes *a* (Fig. 34), welcher in ein Becherglas direct in Wasser eingehängt wird. Neben diesem Glasstab wird ein Thermometer *b* so aufgestellt, dass das Quecksilbergefäss unmittelbar neben das angeschmolzene Ceresinstückchen zu stehen kommt. Man erwärmt das Wasser allmälig und beobachtet an dem Thermometer den Temperaturgrad, bei welchem sich das schmelzende Ceresinstückchen von dem Glasstabe loslöst und nach oben schwimmt. Selbstverständlich können auch hier die beim Paraffin und a. a. O. beschriebenen Methoden der Schmelzpunktbestimmung angewendet werden.

Fig. 34.

Verfälschungen. Ebenso wie man das Ceresin in bedeutenden Massen theuereren Materialien, insbesondere dem Bienenwachs, zusetzt, wird es selbst wieder in grossartigem Maassstab durch Zusatz anderer Materialien verfälscht. Seltener geschieht dies durch Beimischung von Bienenwachs oder Carnaubawachs, es sei denn, dass man ihm, damit es den Geruch des Bienenwachses annimmt, etwas des letzteren (manchmal auch eine geringe Quantität Honig) zusetzt. Während die Nachweisung des Paraffins auf hinreichend einfachem Wege nicht möglich ist, gelingt es leicht, wachs- und fettartige Körper durch Verseifung und Ausscheidung der Fettsäuren aus der wässerigen Seifenlösung vermittelst Salzsäure oder Schwefelsäure zu erkennen. Fichtenharz und andere billige Harze werden dem Ceresin in neuerer Zeit in grossem Maassstab als Verfälschungsmittel zugesetzt, ja der Ceresinhändler verlangt von dem Producenten vielfach ein Ceresin mit Harzgehalt, selbstverständlich unter entsprechender Preisreduction.

Die Nachweisung des Harzes bietet keinerlei Schwierigkeiten. Es geschieht nach Versuchen des Ref. am einfachsten durch Kochen eines etwa erbsengrossen Stückchens Ceresin mit 1 bis 2 ccm concentrirter Natronlauge, welche mit dem 10fachen destillirten Wassers verdünnt ist. Nachdem das Ceresin sich oben abgeschieden hat und erstarrt ist, giesst man die wässerige Lösung ab und säuert mit Salzsäure an. Gelöste Harzsäure scheidet sich als Niederschlag aus.

Zur quantitativen Bestimmung werden circa 2 g des zu untersuchenden Ceresins in einer kleinen Porcellanschale abgewogen, mit 5 g alkoholischer Natronlauge (25 Proc. Na · OH-Gehalt) übergossen und unter Umrühren gekocht. Die gekochte Flüssigkeit übergiesst man mit circa dem 20 fachen Volum Wasser und kocht dann weiter, bis der meiste Alkohol verjagt ist. Letzteres ist nothwendig, weil sonst etwas Ceresin gelöst bleiben könnte. Nach Erkalten des Ganzen wird die wässerige Flüssigkeit von dem erstarrten Ceresinkuchen abgegossen und letztere mit Wasser so oft unter jedesmaligem Kochen und Wiedererstarren gewaschen, bis alles Lösliche entfernt ist. Man prüft auf noch vorhandene Seife durch Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure; so lange noch alkalische Seifen ausgewaschen werden, entsteht auch noch eine Trübung. Der Rest wird in der Schale bis zur vollständigen Verjagung des Wassers auf 100 bis 110° erwärmt und gewogen. Der Gewichtsverlust entspricht dem zugesetzten Harz. Es ist bei dieser Probe ein grosser Ueberschuss von Alkali zu vermeiden, da die gebildete Harzseife in demselben fast völlig unlöslich ist, bei überschüssigem Alkali demnach beim Ceresin zurückbleibt. Nur durch oftmaliges Auswaschen mit Wasser lässt sich dann die so ausgeschiedene Seife von dem Ceresin trennen.

Kohlungsrückstände. Sowohl die Filtrationsrückstände, als auch die in grossen Massen resultirenden Pressrückstände aus Warmpressen und die Presskuchen aus Filterpressen enthalten immer noch sehr beträchtliche Mengen (bis zu 33 Proc.) Ceresin, weshalb sie in neuerer Zeit in gut eingerichteten Fabriken nachträglich noch ausgelaugt werden. Es empfiehlt sich, diese Rückstände von Zeit zu Zeit vor dem Auslaugen, insbesondere aber nachher, um sich von deren genügender Maceration zu überzeugen, auf das darin noch vorhandene Ceresin zu prüfen.

1. Die einfachste, jedoch nicht sehr genaue Methode besteht darin, dass man etwa 25 bis 50 g der gröblich zerkleinerten Rückstände in eine nach Art einer Bürette mit Glashahn eingerichtete Glasröhre von etwa 100 ccm Inhalt einfüllt und, bei unten geschlossenem Hahn, mit einem Lösungsmittel für Ceresin, am besten Schwefelkohlenstoff oder Petroleumbenzin, einige Stunden stehen lässt, dann die Flüssigkeit abzieht und durch neue ersetzt, so lange, als noch Ceresin vorhanden ist. Nach Filtration der Flüssigkeit in einen gewogenen Glaskolben destillirt man die Lösungsflüssigkeit ab, erhitzt den Rückstand im offenen Gefäss auf 110° und wägt. Die Filtration lässt sich in den meisten Fällen dadurch umgehen, dass man den unteren Theil der Extractionsröhre mit lose gezupfter Baumwolle anfüllt, welche dann als Filter dient.

2. Eine andere, genauere Methode besteht darin, dass man die zerkleinerten Rückstände in einer kleinen Kochflasche mit dem 5- bis 10 fachen ihres Volumens Schwefelkohlenstoff oder Petroleumbenzin übergiesst, mit einem aufwärts gerichteten Liebig'schen Kühler verbindet und eine halbe Stunde lang kocht. Die Lösung wird alsdann von den

Rückständen durch ein Filter in eine gewogene Flasche gegossen und hier auf gewöhnliche Weise der Destillation unterworfen. Ein zweites und drittes Extract, auf dieselbe Weise wie das erste bereitet, wird ebenfalls destillirt, der Rückstand durch Destillation vollkommen vom Lösungsmittel befreit, bei 110° getrocknet und gewogen.

---

3) Petroleum.

Uebersicht. *Rohstoff.* Die Eigenartigkeit der Ueberführung des Rohpetroleums von dem Ort seiner Gewinnung in die Raffinerien lässt in dem wichtigsten Petroleumdistrict der Erde, in Nordamerika, eine fortgesetzte Prüfung des zur Raffination gelangenden Rohmaterials nicht in gleichem Maasse nothwendig erscheinen wie in anderen Fabrikationszweigen. Das Rohöl wird bekanntlich von den Quellenbesitzern an eine Transportgesellschaft abgeliefert, von dieser durch Rohrleitungen zugleich mit dem Petroleum anderer Brunnenbesitzer nach Centralstationen geleitet, woselbst das Oel aus verschiedenen Gegenden in grossen Reservoirs vereinigt wird, und hier kann dann der Oelquellenbesitzer ein gleiches Quantum Rohöl wie das an die Transportgesellschaft abgegebene wieder in Empfang nehmen resp. direct an die Raffinerien verkaufen. So trifft die Verantwortung für die Beschaffenheit des Rohöls nicht den einzelnen Brunnenbesitzer, sondern die Gesammtheit der Oellieferanten und da durch diese Einrichtung des Transportes zugleich auch eine gewisse Gleichartigkeit des Materials bedingt ist, wird das Rohöl in Amerika fast ausschliesslich nach Quantität, nicht nach Qualität gehandelt. In anderen Gegenden jedoch und ausserdem auch dann, wenn es sich um Erbohrung neuer Brunnen, um Erschliessung neuer Oelregionen handelt, wird eine Prüfung des Rohpetroleums auf seinen Werth ausgeführt. Diese Werthprüfung kann durch Bestimmung des specifischen Gewichts oder durch fractionirte Destillation nach Siedepunkt oder specifischem Gewicht der einzelnen Fractionen erfolgen. Nur ausnahmsweise werden auch Geruch und Farbe als Anhaltspunkte für die Beurtheilung benutzt.

Betrieb. Die Raffination des Rohöls besteht bekanntlich im Wesentlichen aus einem Destillationsprocess, bei welchem die einzelnen Fractionen nach ihrem specifischen Gewicht geschieden werden. Die überdestillirenden Oele werden deshalb einer fortgesetzten Prüfung auf ihr specifisches Gewicht unterworfen; auch der Kochpunkt der siedenden Flüssigkeit wird als Anhaltspunkt für die Beurtheilung der überdestillirenden Theile benutzt. — Bei der Reinigung des Hauptproductes der Destillation, des Brennöls, mit Schwefelsäure und Aetznatron werden weitere Proben nicht

ausgeführt, es sei denn die Werthbestimmung der dabei verwendeten Chemikalien.

Erzeugniss. Von den Producten, die bei der Raffination des Rohpetroleums erhalten werden, unterliegt vor Allem das Brennöl einer gründlichen Untersuchung. Diese erfolgt nicht allein Seitens des Producenten, sondern vor Allem auch Seitens der Händler und Consumenten. Die Prüfung besteht in der Untersuchung des Verhaltens gegen concentrirte Schwefelsäure, der Farbe, des Geruchs, des Säuregehalts und specifischen Gewichts des raffinirten Oels; häufig wird auch eine Destillationsprobe ausgeführt. Am wichtigsten aber ist die Prüfung des Brennöls auf seine Feuergefährlichkeit, eine Probe, für deren Ausführung zahlreiche Methoden und Apparate in Vorschlag und auch schon zur Einführung gebracht worden sind. Seltener prüft man die Brennöle auf ihre Leuchtkraft und die Fähigkeit im Docht emporzusteigen. Von sonstigen Producten unterliegen in neuerer Zeit besonders die zu Schmierzwecken in grösstem Maassstabe verwandten schweren Oele, die Lubricating-Oils, einer Prüfung auf specifisches Gewicht, Reinheit, Schmierfähigkeit u. s. w.

Rohstoff. Rohpetroleum. (Rohes Erdöl, Bergöl, Steinöl, Felsenöl, Naphta etc.) (s. a. „Betrieb").

Specifisches Gewicht (Gravity). Die Bestimmung geschieht ausschliesslich mittelst des Aräometers und zwar meist vermittelst des Aräometers mit Beaumé scala, seltener mit der Scala der specifischen Gewichte auf Wasser als Einheit bezogen. Wohl gilt hierbei als Regel, dass die specifisch schwereren Oele die geringwerthigeren sind, doch lassen sich in dieser Beziehung nur die Oele eines Districtes miteinander vergleichen; die Oele gleichen specifischen Gewichts verschiedener Districte kommen in ihren Eigenschaften und in ihrem Werth, in ihrer Ausbeute an Brennöl, nicht miteinander überein. Während z. B. ein pennsylvanisches Oel vom specifischen Gewicht 0,855 schon geringwerthig ist und bei der Raffination nur wenig Brennöl liefert, gehört ein Oel des gleichen specifischen Gewichts zu den besten Sorten des kaukasischen Rohöls und giebt eine gute Brennölausbeute. Es folgt daraus, dass die Rohöle der verschiedenen Districte verschiedene chemische Zusammensetzung haben müssen, was auch in der That schon mehrfach durch chemische Analysen constatirt ist. Chandler giebt für die amerikanischen Rohöle an, dass mit deren Dichte auch der relative Kohlenstoffgehalt zunimmt.

Doch auch die specifischen Gewichte der Oele eines und desselben Districtes schwanken innerhalb engerer Grenzen je nach örtlicher Lage und Tiefe der Brunnen. Allgemeingültige Regeln, nach welchen die Dichte mit der Tiefe der Oelquellen variirt, konnten zwar noch nicht aufgestellt werden, doch hat es sich bei den Bohrungen im Bradford-District sowohl, als auch in Galizien ergeben, dass die Oele mit grösserer Tiefe gewöhnlich dünnflüssiger werden.

Das specifische Gewicht der pennsylvanischen Oele schwankt in den äusseren Grenzen von 20 und 50° B., doch gehören extreme Fälle dieser Art zu den Seltenheiten; das an die Raffinerien abgelieferte Rohöl variirt gewöhnlich von 40 bis 48° (0,820 bis 0,782); nur das Oel des Bradford-Districtes ist etwas schwerer. Das Rohöl von Canada, schwerer und geringwerthiger als das pennsylvanische, zeigt 30 bis 43°, das von West-Virginien 26 bis 30°, selten 40°, noch schwerer ist das Oel der Oelregion von Kentucky-Tennessee. Das californische, mit dem Rohöl des in Pennsylvanien neu erschlossenen Bradford-Districtes übereinkommend, soll 39 bis 41° zeigen. Nach Lissenko beträgt das specifische Gewicht des Rohpetroleums aus der Umgegend von Baku 31 bis 34° (0,875 bis 0,860) doch finden hier, je nach Farbe des Materials sehr bedeutende Schwankungen in der Dichte desselben statt; die Dichten der dunkleren, gewöhnlicheren, aber auch geringwerthigeren Naphtasorten schwanken nach Strippelmann zwischen 15 bis 35° (0,970 bis 0,855), die der helleren zwischen 50 bis 53° (0,783 bis 0,772). Auch die galizischen Rohöle zeigen je nach Lage der Quellen verschiedene Dichten. Strippelmann giebt die äusseren Grenzen des specifischen Gewichts der Bergöle von Ost-Galizien zu 18 bis 58° (0,950 bis 0,750), von Westgalizien zu 25 bis 55° (0,910 bis 0,762) an, während nach ihm die Dichte des ersteren sich meist zwischen 30 bis 40° (0,879 bis 0,829), die des letzteren zwischen 30 bis 45° (0,879 bis 0,807) bewegt. Das neuerdings in Italien erbohrte Rohöl soll eine Gravity von nur 14° B. besitzen. Deutsches Petroleum (Hannover) schwankt von 27 bis 36°, geht aber auch bis 18° B. herab.

Fractionirte Destillation. Wenn es sich darum handelt, die Qualität des Petroleums einer neuen Fundstätte zu beurtheilen, so genügt eine Bestimmung des specifischen Gewichts jedenfalls nicht. Denn da alle Erdöle Gemische sehr vieler und verschiedenartiger Kohlenwasserstoffe sind, deren relative Mengen in den einzelnen Sorten ungemein verschieden zu sein scheinen und jedenfalls an keine Gesetzmässigkeiten gebunden sind, so kann unter Umständen ein specifisch schweres Oel in der Raffinerie bessere Resultate ergeben, als ein specifisch leichteres. Nach den bisherigen Erfahrungen wird dem in der Regel allerdings nicht so sein, denn im Allgemeinen sind die specifisch schwereren Oelsorten auch die geringwerthigeren; sichere Anhaltspunkte jedoch für die Brennölausbeute liefern nur die Destillationsversuche. Bei solchen theilt man das Destillat in Zehntel, bei genaueren Untersuchungen sogar in hundertstel Theile und bestimmt den Siedepunkt, häufiger nur das specifische Gewicht der einzelnen Theile. Oder aber — und dies ist der gewöhnliche Fall — man destillirt nur nach Siedepunkt oder specifischem Gewicht der Destillate und bestimmt die Gewichtsmenge der innerhalb gewisser Grenzen des Kochpunktes oder der Dichte übergegangenen Fractionen.

Destillation nach dem Siedepunkt der Fractionen. Als Apparat bedient man sich einer langhalsigen, mindestens 1 l fassenden Kochflasche, die mittelst Entbindungsrohr mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung steht und auf directem Feuer erhitzt wird. Ein Thermometer reicht in den oberen Theil des Halses der Kochflasche oder ist in einem der zur Bestimmung des Siedepunktes üblichen Glasaufsätze befestigt. Das Kochen wird zu Anfang kräftig, gegen Ende der Destillation derjenigen Fraction, die das Brennöl enthält, nur ganz gelinde unterhalten, denn wenn alle leichter siedenden Producte, Alles also, was zum Brennöl zu zählen ist, möglichst vollständig von den zurückbleibenden schwer siedenden Theilen abgeschieden werden soll, ist es nöthig, die Flüssigkeit so lange auf der Grenztemperatur (270 bis 300°) in schwachem Sieden zu erhalten, als noch merkliche Mengen Flüssigkeit überdestilliren. Würde man sehr heftig kochen lassen, so würde der betreffende Punkt auch sehr rasch überschritten und es blieben dann relativ grosse Mengen niedriger siedender Theile bei den höher siedenden in der Kochflasche zurück. Will man auch den über 270 resp. 300° siedenden Rückstand des Rohpetroleums einer fractionirten Destillation unterwerfen, so muss derselbe aus der Kochflasche in eine Retorte umgefüllt werden, denn es ist unmöglich, die letzten Producte bei dem hohen Steigraum der Dämpfe in dem langhalsigen Kolben ohne starke Zersetzung zu destilliren.

Die Temperaturgrenzen, innerhalb welcher man das Brennöl auffängt, werden meist sehr willkürlich gewählt. Je nach Beschaffenheit des Oeles kann man die zwischen 150 bis 270°, oder 140 bis 290° sogar bis 300° übergehende Fraction als Brennöl bezeichnen. Die Beschaffenheit des Destillats bildet das einzige Kriterium für die Feststellung der Temperaturgrenzen. Es darf jedenfalls von den leicht siedenden Theilen nicht so viel überdestillirt werden, dass dadurch die Entflammbarkeit (siehe weiter unten S. 145) der betreffenden Fraction zu sehr herabgedrückt wird, während andererseits auch die höher siedenden Oele nicht in einer solchen Menge mit übergehen dürfen, dass dadurch die Brennbarkeit und die Leuchtkraft des Oeles Noth leidet. Bei der Verschiedenartigkeit der Zusammensetzung der Oele der einzelnen Fundstätten lässt sich eine allgemeine Norm hierüber deshalb auch nicht aufstellen; im Grossen und Ganzen wird man sich bei Destillationsversuchen mit Oelen bestimmter Districte an die bei der Destillation jener Oele im Grossbetrieb eingehaltenen Temperaturen (siehe diese S. 138 u. f.) zu halten haben. Durch Wägen oder Messen der einzelnen Fractionen lässt sich der in dem Rohöl enthaltene Procentgehalt derselben nach Gewicht oder Volumen feststellen. Für gewöhnlich reicht die Trennung in drei Einzelfractionen aus. Mit Rohnaphta, Essenz, Petroleumäther etc. bezeichnet man die von Anfang bis 140 bis 150° überdestillirenden leichten Producte, mit Leuchtöl, Brennöl, Kerosin, Brennpetroleum, Petrolsolaröl etc., die von da ab bis 270 bezw. 300° übergehenden Oele, mit

Residuum oder Rohöltheer den über dieser Temperatur in der Kochflasche hinterbleibenden Rückstand. Destillirt man den letzteren noch für sich weiter, so resultiren die schweren Petroleumöle, auch Paraffinöle genannt, das ist der bis zur eintretenden Zersetzung des Rückstandes unter starker Qualmbildung überdestillirende Theil, und Asphalt oder auch Koks, der in der Retorte zurückbleibende Rest. Anhaltspunkte für die Mengen der einzelnen Fractionen, welche die Oele verschiedenen Vorkommens zeigen sollen, sind weiter unten in den unter „Betrieb" mitgetheilten Daten (siehe S. 139) geboten. Ebenda finden sich auch Angaben über die Temperaturgrenzen, welche einzuhalten sind, wenn die angeführten Fractionen noch in weitere Einzelfractionen zerlegt werden sollen.

Destillation nach dem specifischen Gewicht der Fractionen. Die Ausführung geschieht in dem gleichen Apparat und unter den gleichen Vorsichtsmaassregeln wie die vorher beschriebene Destillation, nur dass man die überdestillirten Producte in Glascylinder giesst oder gleich in solchen auffängt und durch Einsenken der Beauméspindel auf ihr specifisches Gewicht untersucht. Es gehen zu Anfang die specifisch leichteren, später die specifisch schwereren Theile über und es lassen sich demnach die einzelnen Fractionen auch innerhalb bestimmter Grenzen des specifischen Gewichtes auffangen und dem Gewicht oder Volumen nach bestimmen. Eintheilung und Benennung derselben sind die gleichen wie bei der Destillation nach Siedepunkt. Auch bei diesen Destillationsproben zeigen die Oele verschiedenen Vorkommens wenig oder gar keine Uebereinstimmung; denn die Fractionen gleichen Siedepunktes verschiedener Rohölsorten haben verschiedene specifischen Gewichte. Die Fraction von 100 bis 125° z. B. ist bei den kaukasischen Oelen specifisch schwerer als bei den pennsylvanischen, ja selbst noch specifisch schwerer als die Fraction von 125 bis 150° und 150 bis 170° des pennsylvanischen Petroleums. In jedem Petroleumdistrict sind deshalb auch, entsprechend der Verschiedenartigkeit der Natur der Rohöle, verschiedene Normen bezüglich des specifischen Gewichts der bei der Destillationsprobe fallenden Fractionen maassgebend. Bei pennsylvanischen Oelen z. B. wird, wie bei der Raffination des Rohöls, in folgende Fractionen getrennt: 1) Rohnaphta, zwischen 95 bis 62° B. überdestillirend, 2) Brennöl, beginnend mit dem specifischen Gewicht 62° und endigend mit dem specifischen Gewicht 40 bis 38° B., 3) Paraffinöl von 38 bis 25° B. Detaillirtere Angaben über Rohöle anderer Fundstätten siehe unter „Betrieb" (S. 139).

Die Anforderungen an die Menge der einzelnen Fractionen sind in den einzelnen Gegenden entsprechend der verschiedenen Zusammensetzung der Erdöle wiederum sehr verschieden. Der Werth des Oeles ist auch hier im Wesentlichen bedingt durch die Menge der II. Fraction, des Brennöls. Gute pennsylvanische Oele zeigen 55 bis 70, sogar bis 80 Proc. Brennölausbeute, die kaukasischen dagegen im Mittel nur 33 Proc., die galizischen circa 50 Proc. Auch die Rohöle eines und

desselben Districtes liefern wechselnde Quantitäten der einzelnen Fractionen, worüber nähere Angaben unter „Betrieb“ (S. 139) zu finden sind. Je nach Art der Destillation verschieben sich die relativen Mengen der einzelnen Fractionen sehr erheblich und es erklären sich dadurch die abweichenden Resultate, welche in dieser Beziehung von einzelnen Analytikern erhalten worden sind. Chandler z. B. fand bei fractionirter Destillation des gleichen pennsylvanischen Rohöls einmal 15,5 Proc. Rohnaphta (aus 1,5 Gasolin, 10 Naphta, 4 Benzin bestehend) und 55 Proc. Brennöl, das andere Mal 20 Proc. Rohnaphta und 66 Proc. Brennöl, wobei also in letzterem Versuch die Ausbeute der leichteren Producte auf Kosten der Ausbeute an schwererem Oel vergrössert wurde. Die Qualität der zweiten Fraction bezüglich Entflammbarkeit, Brennbarkeit und Leuchtkraft bildet auch hierbei das wichtigste Kriterium für die Feststellung der specifischen Gewichtsgrenzen, die bei der Destillation einzuhalten sind. Die Menge des schweren Oels muss nach dem Gesagten ebenfalls sehr variabel sein (sie beträgt 10 bis 50 Proc. bei pennsylvanischem Rohöl) und das Gleiche gilt für das Residuum (im Grossbetrieb 3 bis 11 Proc.). Ausserdem tritt bei der Destillation ein Verlust von circa 5 Proc. durch Vergasung ein.

Prüfung des Rohöls auf Paraffingehalt. Diese wird an manchen Orten ausgeführt, um sich davon zu überzeugen, ob es lohnend ist, die Destillationsrückstände auf Paraffin zu verarbeiten. Die dabei anzuwendende Methode wird möglichst dem Grossbetrieb bei der Paraffingewinnung angepasst, d. h., es werden zuerst die leichter siedenden Theile abdestillirt, worauf man den Rückstand unter 0° abkühlt. Das ausgeschiedene Paraffin wird zwischen Fliesspapier abgetrocknet, gepresst und gewogen. Manche Rohöle scheiden zwar schon für sich bei starker Abkühlung Paraffin aus, doch giebt die so erhaltene Paraffinmenge keinen genügenden Anhaltspunkt für einen eventuellen Grossbetrieb, indem die grosse Menge noch vorhandener flüssiger Kohlenwasserstoffe einen Theil des Paraffins auch bei der niedrigen Temperatur in Lösung erhält. Manche Rohölsorten enthalten gar keine nachweisbaren Mengen, sehr viele dagegen bis zu 5 Proc. Paraffin; ausnahmsweise steigt der Paraffingehalt bis auf 10 Proc.

Betrieb (s. a. „Rohstoff“). Die Raffination des Rohpetroleums besteht bekanntlich in einem Destillationsprocess, bei dem die einzelnen Fractionen entweder nach der Temperatur des kochenden Oeles oder der entweichenden Dämpfe, oder aber nach dem specifischen Gewicht der überdestillirten Theile geleitet wird. Fast ausschliesslich bedient man sich des letzteren Verfahrens, combinirt dasselbe aber nicht selten mit Beobachtung der Temperatur der kochenden Flüssigkeit. Nach Höfer werden hierbei in den grossen Destillirblasen der amerikanischen Raffinerien zwei Thermometer, das eine oben das andere nahe dem Boden der Blase, angebracht,

so dass man die Temperatur des kochenden Oeles oben und unten erfährt. Das specifische Gewicht des abfliessenden Oeles wird durch ein beim Abfluss des gekühlten Destillates eingesenktes Aräometer mit Beauméscala continuirlich beobachtet. So wie die Dichte des Oeles unter einen gewissen Grad herabsinkt, wird demselben ein Abfluss nach einem anderen Reservoir gegeben und trennt man so in Rohnaphta, Brennöl etc. Die Trennung der bei der ersten Destillation erhaltenen Rohnaphta in die darin enthaltenen Producte verschiedenen specifischen Gewichtes und verschiedener Flüchtigkeit geschieht durch einen Rectificationsprocess in besonderer Blase mittelst directer oder indirecter Dampfheizung. Auch hierbei geschieht die Betriebsleitung nach der Temperatur der kochenden Flüssigkeit und dem specifischen Gewicht der Destillate. Ein Gleiches ist zu sagen bezüglich Verarbeitung des Residuums, welches nach Abdestilliren des Brennöls hinterbleibt; insbesondere ist auch hierbei eine Umfüllung in kleinere Destillirapparate geboten, weil bei dem hohen Steigraum der Dämpfe in den grossen Destillirkesseln, die zur ersten Destillation in Verwendung kommen, eine zu starke Zersetzung der schwerflüchtigen Dämpfe stattfinden würde.

Wie bei der Destillationsprobe, so ist auch beim Destillationsbetrieb im Grosen die Ausbeute an Brennöl von dem mehr oder weniger heftigen Sieden des Oeles wesentlich abhängig und die Gesichtspunkte, welche dort angeführt wurden, sind auch hier maassgebend. Insbesondere wird gegen Ende der Fraction, bei welcher das Brennöl übergeht, die Erhitzung und damit der Kochprocess verlangsamt und das Ganze so lange bei der Grenztemperatur erhalten, als noch nennenswerthe Mengen des leichten Brennöls übergehen. Es tritt dabei die merkwürdige Erscheinung ein, dass gegen Ende in Folge gelinderen Kochens nach den specifisch schwereren Oelen, trotz höherer Temperatur des kochenden Oeles, wieder specifisch leichtere Producte übergehen. Die Dichte der bei bestimmten Temperaturen kochenden pennsylvanischen Rohöles übergehenden Producte ergiebt sich aus der folgenden, von Höfer gegebenen Zusammenstellung:

Dichte des Destillates Grad Beaumé	Temperatur des kochenden Oeles	
	an der Oberfläche	nahe beim Boden
Beginn der Destillation	73,9	73,9
80	76,7	93,3
75	98,9	98,9
70	115,5	132,2
65	126,7	143,3
60	148,9	173,9
55	185,0	185,0
50	218,3	204,4
45	301,7	315,5
40	343,3	360,0
40	—	368,3
41	323,9	—
43,5	—	398,9
44	310,0	—
47	321,1	—
50	287,8	382,2
43	—	393,3
45	—	398,9

Für andere als pennsylvanische Oele sind die in obiger Zusammenstellung gegebenen Zahlen nicht maassgebend; denn sowohl Siedepunkt als Dichten der einzelnen Fractionen weichen bei den Rohölen der verschiedenen Petroleumregionen erheblich von einander ab und demgemäss sind auch die mittleren specifischen Gewichte der Leuchtöle, die aus verschiedenen Quellen stammen, sehr verschieden und nicht miteinander vergleichbar. Auf die Ursachen dieser Erscheinung ist bei Besprechung der Prüfung des Rohmaterials schon aufmerksam gemacht worden. In Pennsylvanien rechnet man im Allgemeinen auf eine Erhöhung der Temperatur um 5,5°, eine Veränderung der Dichte um 1° B.; doch finden vielfache Abweichungen in den beiden Reihen statt. In galizischen Raffinerien kommt 1° B. auf 4° Temperaturdifferenz.

Dass die Ausbeuten, wie bei der Prüfung des Oeles durch Destillation, so auch im Grossbetrieb aus ein und demselben Rohöl sehr verschieden ausfallen, je nach Leitung des Destillationsprocesses, ist selbstverständlich. Auf Kosten der Ausbeute an Naphta und schwerem Oel kann die Ausbeute an Brennöl erhöht werden, doch nur bis zu den Grenzen, bei deren Ueberschreitung das Brennöl in Folge zu grossen

Naphtagehaltes zu leicht entzündlich und feuergefährlich wird, oder wegen des in zu grosser Menge beigemischten schweren Oeles zu geringe Brennbarkeit und Leuchtkraft zeigt.

Pennsylvanisches Oel liefert zwischen 5 und 20 Proc. Rohnaphta, von 66 bis 87° B. und 50 bis 150° Siedepunkt, 55 bis 70 Proc. Brennöl von 38 bis 48° B. Aus ausnahmsweise gutem Rohöl, oder aber auch aus schlechteren Sorten, dann aber auf Kosten der Qualität und der Ausbeute an Paraffinölen, können unter Umständen bis zu 80 Proc. Brennöl abdestillirt werden. (Nach Gintl enthält pennsylvanisches Rohöl nur 41 Proc. Brennöl I. Qual.) Das Residuum beträgt in den amerikanischen Raffinerien nach Höfer 3 bis 11 Proc., der Verlust durch Vergasung circa 5 Proc.

Ostgalizisches Bergöl giebt nach Strippelmann, Gintl u. A. 50 Proc. Leuchtöle I. Qual. von 32° B., 20 Proc. leichtflüchtige Oele, bis zu 8 Proc. Paraffin, 8 Proc. Theer, 10 Proc. Residuum und 4 Proc. Verlust; westgalizisches Oel, 50 Proc. Leuchtöl I. Qual. à 40° B., 10 Proc. leichtflüchtige Oele, 10 Proc. schwere Oele, 10 Proc. Theer. Nach dem Ref. direct gewordenen Mittheilungen werden Leuchtöle bis zu 48° B. erhalten.

Russisches Rohöl (Baku und Umgebung) liefert bei der Raffination 33 Proc. Brennöl (Kerosin) von durchschnittlich 42° B. (specif. Gew. 0,820). Die Oele des Kaukasusdistrictes zeigen übrigens nach Strippelmann sehr schwankenden Brennölgehalt; im Bezirk Tiflis z. B. 22 Proc., im Kubangebiet 40 bis 46 Proc., Rohöl von Balachana 40 Proc. Kerosin (letzteres ausserdem 5 Proc. Paraffin, 40 bis 45 Proc. Rückstände).

Canadisches Oel: 35,8 Proc. Brennöl à 42° B., 12,5 Proc. Rohnaphta à 62° B., 43,7 Proc. Schmieröl, 3 Proc. Paraffin, 3,2 Proc. Koks, 1,8 Proc. Verlust (Hirzel). Nach Redwood wird in canadischen Raffinerien eine Ausbeute von 50 Proc. Brennöl erhalten.

Rohpetroleum der Moldau: 35,8 Proc. Brennöl I. Qual., 30,1 Proc. II. Qual.; der Walachei, 40 Proc. I. Qual., 20 Proc. II. Qual. (Gintl). Nach Strippelmann schwankt die Ausbeute an Primaleuchtöl aus dem rumänischen Rohmaterial zwischen 35 und 40 Proc.

Deutsches Rohpetroleum. Von Oedesse (Hannover): 13 Proc. Benzin, 31 Proc. Brennöl à 48° B., 33 Proc. schwere Oele; von Sehnde: 20 Proc. Petroleumsprit, 60 Proc. Brennöl, 15 Proc. Schmieröl, 2 bis 3 Proc. Paraffin (nach Strippelmann); von Schwabweiler (Elsass): 4,8 Proc. Essenzen, 1,4 Proc. leichte Oele, 17,1 Proc. Photogen, 23,3 Proc. Solaröl, 37,6 Proc. Schmieröl und Paraffin, 10,7 Proc. Residuum (Baeyer).

Italienisches Rohöl liefert wesentlich nur schwere Destillationsproducte, die als Gasöle und Maschinenöle Verwendung finden.

Rangunöl (aus Birma): 41 Proc. Leuchtöl, 40 Proc. Schmieröl, 6 Proc. Paraffin. Japanisches Rohpetroleum soll sogar 90 Proc. Leuchtölausbeute geben.

Erzeugniss. Uebersicht. Unter den Producten der Raffination des Rohpetroleums ist es vor Allem das Leucht- oder Brennöl, welches sowohl in der Fabrik selbst, als auch seitens der Händler und Consumenten einer Prüfung unterworfen wird. Die letztere erstreckt sich auf Farbe, Geruch, den Gehalt an sauerstoffhaltigen, insbesondere harzigen Beimischungen, Säuregehalt, specifisches Gewicht, Siedepunkt, Entflammbarkeit, Leichtigkeit des Aufsteigens im Docht, Brennbarkeit und Leuchtkraft. Auch die Nebenproducte, insbesondere Naphta und die daraus gewonnenen leichten Oele, sowie die schweren Oele werden auf Reinheit, Siedepunkt etc. geprüft.

Brennöl (Leuchtöl, gereinigtes Petroleum, Erdöl, Steinöl, Bergöl, Petrolsolaröl, Oleophin, Kerosin, Astralöl, Standardöl etc.).

Farbe. Diese soll weiss oder hellgelb sein; gute Oele zeigen ausserdem einen blauen Schimmer. Ausgesprochen gelbe Farbe deutet auf nicht genügende Reinigung oder auf Zusatz geringwerthiger, insbesondere schwererer Oelsorten.

Geruch. Derselbe darf nur schwach, nicht penetrant und unangenehm sein. Der widerliche Geruch, den viele Brennöle des Handels zeigen, rührt von Bestandtheilen des Rohöls her, die bei der Raffination entfernt werden sollen.

Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Petroleum mit einem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure von 1,53 specif. Gew. gemischt und durchgeschüttelt, darf nach Wiedertrennung der beiden Flüssigkeiten nicht dunkler erscheinen, muss vielmehr eher heller werden. Auch die Schwefelsäure darf sich dabei höchstens gelb, nicht aber braun bis braunschwarz färben. Eine eintretende Dunkelfärbung deutet auch hier auf ungenügende Reinigung, in Folge dessen namentlich gewisse sauerstoffhaltige, harzartige Beimischungen in dem Oele zurückbleiben. Bei Verfälschung des Petroleums mit gewissen Destillaten aus Braunkohlen, Torf, Harz etc. tritt eine Temperatursteigerung des Gemisches um 20 bis 50° ein, beim Mischen mit Wasser scheidet sich das Oel nur langsam und häufig gefärbt und unrein ab. Bei reinem Petroleum dagegen beträgt die Temperatursteigerung höchstens 5° und die Scheidung bei Wasserzusatz geht rasch von statten.

Säuregehalt. Bekanntlich wird das Petroleum beim Raffiniren mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, dann aber durch verschiedene Waschprocesse wieder von dieser Säure befreit. Bleibt in Folge nicht genügender Reinigung etwas Schwefelsäure zurück, so giebt sie zum Trübebrennen, sowie zur Entwicklung lästiger und schädlicher Dämpfe Veranlassung. Zur Nachweisung der Säure schüttelt man das Oel mit Wasser aus, trennt letzteres von ersterem und versetzt es mit etwas Bariumchloridlösung. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure entsteht eine

weisse Trübung oder Fällung. Anstatt mit Wasser schüttelt man besser mit einer verdünnten Lösung reinen Natriumcarbonats, säuert nach Trennung von dem Oel mit Salzsäure an und versetzt mit Bariumchloridlösung. Zur Prüfung auf Säuregehalt im Allgemeinen eignen sich auch fast alle Methoden, welche bei der Prüfung der fetten Oele auf Säuregehalt (siehe diese) angewendet werden.

Specifisches Gewicht. Dasselbe bildet für die Beurtheilung der Qualität des Brennöls einen sehr wichtigen Anhaltspunkt, denn da im Allgemeinen die leichtsiedenden Oele geringeres specifisches Gewicht haben als die Mittelöle, so deutet ein zu geringes specifisches Gewicht auf Beimischung solcher Oele resp. auf zu grosse Feuergefährlichkeit. Ein zu hohes specifisches Gewicht dagegen deutet auf nicht genügende Abscheidung der hochsiedenden, schweren Oele des Rohpetroleums, als deren Folgen sich träge Brennbarkeit und zu geringe Leuchtkraft zeigen. Das specifische Gewicht allein jedoch als Mittel zur Beurtheilung des Brennöls in Anwendung zu bringen, ist nicht zulässig; denn durch Zumischung entsprechender Quantitäten leichten und schweren Oels kann ein Oel von richtigem specifischen Gewicht seine Dichte vollkommen beibehalten und deshalb doch an Qualität beträchtlich einbüssen, ja es lässt sich durch geeignete Vermischung von ganz leichten und ganz schweren Oelen ein Oel von mittlerem specifischen Gewicht herstellen, das zum Brennen in unseren Erdöllampen trotzdem völlig ungeeignet ist.

Bestimmung des specifischen Gewichts. Zu dieser bedient man sich in den Raffinerien meist der Beauméspindel, im Handel dagegen dieser sowohl, als auch der Aräometer mit gewöhnlichen specifischen Gewichtsscalen. Beide geben selbstverständlich nur für die auf denselben angegebenen Temperaturen genaue Resultate.

Pennsylvanisches Brennöl soll bei 15° ein specifisches Gewicht von nicht unter 0,795 und nicht über 0,840 besitzen (J. Lawrence Smith). Es giebt jedoch leichtere amerikanische Leuchtöle, ohne dass dieselben zu gleicher Zeit zu feuergefährlich wären. Das specifische Gewicht des vorzüglichen Astralöls z. B. beträgt bei 14° nur 0,788 (Lissenko), das des Kaiseröls aus der Korff'schen Raffinerie 0,786, auch geben Andere das specifische Gewicht guter amerikanischer Oele zu 0,780 bis 0,810 an (Albrecht). Im Allgemeinen hält sich das specifische Gewicht der besseren amerikanischen Marken im Mittel auf circa 0,800.

Die russischen Kerosine (Baku) sind durchschnittlich schwerer als die amerikanischen. Specif. Gew. 0,800 bis 0,845; im Mittel halten sich die besseren Sorten auf 0,820 (Lissenko). Die Leuchtöle aus galizischem Rohöl sind je nach Rohöl und Destillationsweise von sehr verschiedenem specifischem Gewicht, 0,790 bis 0,885 (Strippelmann); durchschnittlich halten sie sich auf etwa 0,820.

Destillationsprobe. Diese kommt seltener zur Anwendung, in zweifelhaften Fällen jedoch, insbesondere da, wo es sich um Erkennung

bedeutenderer Zusätze von leichteren oder schwereren Oelen handelt, bietet sie wichtige Anhaltspunkte zur Beurtheilung. Bei Zumischungen von leichteren und schwereren Oelen bildet sie sogar das einzige Mittel zur Erkennung derselben. Ref. hat constatirt, dass man durch Vermischen von zu leichten und zu schweren Oelen für sich allein sowohl als auch mit gewöhnlichem Leuchtöl Gemische von vollkommen normalem Entflammungspunkt erzielen kann; denn der durch die leichten Oele herabgedrückte Entflammungspunkt wird durch die schweren Oele wieder entsprechend erhöht. Derartige Gemische lassen sich als solche mittelst der Entflammungsprobe sonach nicht erkennen und nur eine Destillationsprobe giebt hier den nöthigen Aufschluss. Sie kommt entweder in einer Retorte oder besser in einer langhalsigen Kochflasche zur Ausführung. Selbstverständlich muss für sehr gute Kühlung gesorgt sein, auch müssen bei vergleichenden Versuchen immer gleiche Mengen (circa 500 g) unter gleichen äusseren Umständen (Art der Erhitzung, der Temperaturbeobachtung etc.) der fractionirten Destillation unterworfen werden und muss letztere unter nur mässigem Kochen verlaufen. Die Destillate werden gemessen oder gewogen.

Die Trennung der einzelnen Fractionen kann auch hier, wie bei der Prüfung des Rohpetroleums oder der Destillation im Grossen, nach dem specifischen Gewicht geschehen, erfolgt jedoch meist nach dem Siedepunkt unter gleichzeitiger Beobachtung des specifischen Gewichts der überdestillirten Theile. Es wird dabei gewöhnlich nur in leichte Oele (vor 140 bis 150° überdestillirend), in Brennöl (innerhalb der weiteren Grenzen 140 bis 290°, besser und richtiger der engeren von 150 bis 270° überdestillirende Theile) und in schwere Oele (über 270 resp. 290° siedender Theil) getrennt. Bei genaueren Prüfungen werden Einzelfractionen von 25 zu 25°, oder 20 zu 20° aufgefangen, resp. durch ein- oder zweimalige Rectification dargestellt. Da es durchaus nicht gleichgültig ist, ob die Fraction „Brennöl" nur ganz wenig der niedrig siedenden und sehr viel der über 200 oder 250° siedenden Theile enthält und umgekehrt, so ist diese Trennung in einzelne kleinere Fractionen nothwendig; beide extremen Fälle bedingen schlechte Qualität, dasselbe beobachtet man, wenn zugleich sehr viel leicht siedende und schwer siedende, dagegen fast gar keine Mittelöle vorhanden sind. Je mehr von den letzteren das Material enthält, oder je gleichmässiger sich die Quantitäten der leicht und schwer siedenden Theile um die Mittelöle gruppiren, desto besser ist auch das ganze Brennöl. Ausser dem specifischen Gewicht bestimmt man bei eingehenden Untersuchungen auch noch den Entzündungspunkt der überdestillirten Fractionen. Als Beispiel seien hier die Resultate mitgetheilt, die Biel bei vergleichenden Versuchen mit amerikanischen und russischen Kerosinen erhalten hat. Es destillirten über:

Bei der Temperatur	Amerikanische Kerosine						Russische Kerosine (Baku)					
	Astralöl (specif. Gew. = 0,783)			Standardöl (specif. Gew. = 0,795)			*A* (specif. Gew. = 0,817)			*B* (specif. Gew. = 0,803)		
	Proc.	specif. Gew.	Entzünd.-Temperat.	Proc.	specif. Gew.	Entzünd.-Temperat.	Proc.	specif. Gew.	Entzünd.-Temperat.	Proc.	specif. Gew.	Entzünd.-Temperat.
100 bis 125°	2,2	—	16°	—	—	—	2,6	0,763	16°	6,7	0,756	16°
125 „ 150°				14,4	0,741	16°	12,8	0,776	16°	26,8	0,774	16°
150 „ 170°	13,5	0,758	29°	9,8	0,760	29°	16,8	0,793	25°	18,8	0,795	25°
170 „ 190°	21,3	0,768	43°	8,3	0,770	43°	14,8	0,808	41°	16,6	0,810	43°
190 „ 210°	18,8	0,777	57°	6,0	0,778	59°	14,4	0,821	55°	14,3	0,823	56°
210 „ 230°	15	0,786	75°	5,6	0,786	75°	12,7	0,831	72°	6,8	0,834	74°
230 „ 250°	10	0,795	99°	8,6	0,796	100°	7,5	0,840	98°	6,7	0,847	99°
250 „ 270°	9,2	0,806	111°	7,6	0,808	112°	7	0,850	120°	3,3	0,867	116°
270 „ 290°	4,8	0,813	—	5,8	0,818	—	5	0,858	—	—	—	—
Rest	5,2	0,834	—	33,9	0,840	—	5,5	0,878	—	—	—	—

In der folgenden Zusammenstellung sind die in verschiedenen amerikanischen und russischen Leuchtölen enthaltenen Procente an leichtflüssigen Theilen (bis 150°), Brennöl (150 bis 270°) und schweren Oelen (über 270°) enthalten (Biel):

	Leichtes Oel	Brennöl	Schweres Oel
Astralöl	2,2	87,8	10
Standardöl	14,4	45,9	39,7
Kaiseröl (Korff in Bremen)	5,5	80	14
Russisches Kerosin *A*	15,4	73,2	10,5
„ „ *B*	33,5	66,5	—
„ „ *C*	12,8	78,3	8,4
„ „ *D*	15,25	71,25	13,5

Aus der ersten der beiden Tabellen geht hervor, dass die russischen Leuchtöle, trotzdem sie durchweg specifisch schwerer sind als die amerikanischen, dennoch eine gleiche oder grössere Menge leichtsiedender Theile enthalten als die amerikanischen Oele, beziehungsweise dass die einzelnen Fractionen gleichen Siedepunktes bei den russischen Oelen ein höheres specifisches Gewicht besitzen als bei den amerikanischen. So sind z. B. die bei 100 bis 125° siedenden Theile der russischen Kerosine nicht bloss schwerer als die Fractionen gleichen Siedepunktes amerikanischer Oele, sondern auch noch schwerer als die von 125 bis 150°, theilweise sogar als die von 150 bis 170° siedenden Fractionen der letzteren Oele. Es ergiebt deshalb auch eine bloss nach dem specifischen Gewicht der Destillate durchgeführte Destillationsprobe keine für die Beurtheilung des Werthes eines Leuchtöls zutreffenden Resultate. Im Allgemeinen darf wohl gesagt werden, dass gut raffinirtes Petroleum mindestens $^3/_5$ seines Gewichts wirkliches Brennöl (zwischen 150 und 270° siedender Theil) enthält, während bei vorzüglichen Marken der Brennölgehalt auf $^4/_5$ und mehr des Oelgewichts steigt.

Feuergefährlichkeit. Uebersicht. Explosionen von Petroleumlampen sind, abgesehen von unvorsichtiger Handhabung oder ungenügender Construction der Lampen, häufig veranlasst durch schlechte Beschaffenheit des Petroleums. Wenn bei Raffination des letzteren die leichtflüchtigen Oele, die Naphtaessenzen, ungenügend abgeschieden werden, so entwickelt das betreffende Oel schon bei Zimmerwärme bemerkbare Dämpfe, die im oberen, nicht gefüllten Theil der Lampe mit Luft sich vermengen und explosive Gemische bilden. Nach Chandler's Versuchen entsteht die

heftigste Explosion, wenn 1 Thl. Petroleumdampf mit 8 bis 9 Thln. Luft gemischt ist. 1 Thl. Luft und 3 Thle. Petroleumdampf geben einen schwachen Knall, 1 Thl. Luft und 1 Thl. Petroleumdampf explodiren gar nicht mehr. In wie hohem Grade schon wenige Procente Naphta den Temperaturgrad erniedrigen, bei welchem das Oel brennbare Dämpfe entwickelt, zeigen die folgenden Versuche White's. Bei einem Oel, welches von vornherein erst bei 45° entflammbare Gase abgab, sank der betreffende Temperaturgrad bei

1	Proc.	Naphtazusatz	auf	39,4°
2	„	„	„	33,3°
5	„	„	„	28,2°
10	„	„	„	15,0°
20	„	„	„	4,4°

Die Eigenschaft des Petroleums, bei Erwärmung brennbare Dämpfe zu entwickeln, die mit Luft gemischt explodiren, nennt man seine Entflammbarkeit, den Temperaturgrad, bei welchem die Dämpfe in solcher Menge entwickelt werden, dass sie entzündet werden können; den Entflammungspunkt (flashing point). Je niedriger der letztere liegt, desto feuergefährlicher ist das betreffende Oel bei Gebrauch in Lampen oder Herden.

Unter Entzündbarkeit des Petroleums versteht man seine Eigenschaft, angezündet weiter zu brennen, wenn es auf eine bestimmte Temperatur, den Entzündungspunkt (burning point), erhitzt wird. Entflammbarkeit und Entflammungspunkt sind also zu unterscheiden von Entzündbarkeit und Entzündungspunkt. Im ersteren Falle brennen nur die über dem Oele befindlichen Dämpfe ab resp. explodiren, die Verbrennung überträgt sich aber nicht auf das noch nicht hinreichend erwärmte Petroleum, im letzteren Falle dagegen geht die Entzündung der Dämpfe auch auf das Oel über und dieses brennt an seiner Oberfläche weiter. Demgemäss können auch Entzündungspunkt und Entflammungspunkt nicht mit einander übereinstimmen; sie differiren in der That nach vorliegenden Versuchen von 3 bis 25° von einander. Gewöhnlich liegt allerdings der Entzündungspunkt eines Petroleums nur 5 bis 12° höher als sein Entflammungspunkt.

Bei Bestimmung der Feuergefährlichkeit eines Petroleums handelt es sich selbstverständlich um Feststellung der Entflammbarkeit, denn die Explosionsgefahr entsteht schon mit der Entwickelung brennbarer Dämpfe, nicht erst mit der Brennbarkeit des flüssigen Oeles. Ueber die Feststellung des Entflammungsminimums, welches Seitens der Consumenten zur Sicherung vor Feuersgefahr zu verlangen ist, herrscht zur Zeit noch keine Uebereinstimmung. Selbstverständlich muss bei der Wahl des Temperaturgrades der Gesichtspunkt maassgebend sein, wie hoch sich das Oel bei seinem praktischen Gebrauch in den Lampen erwärmen kann, und jedenfalls muss der letztere Wärmegrad noch unter dem als zulässig

betrachteten Entflammungsminimum liegen. Chandler fand bei seinen Versuchen mit 23 Lampen und 78 Petroleumsorten bei einer Versuchsdauer von 7 Stunden in Zimmern von 23° Wärme, dass die Temperaturen des Petroleums in den Lampen mit Glasgefäss zwischen 24,5 und 30°, in solchen mit Metallgefäss zwischen 24,5 und 38° variiren, dass also die Temperatur des Oeles in den Lampen mit Glasgefäss — und dies ist doch wohl der normale Fall — um 1,5 bis 7° über die Zimmertemperatur steigen kann. Victor Meyer fand diese Differenz zu circa 3°, Bernstein zu 2 bis 5°. Nimmt man also eine ausnahmsweise hohe Zimmertemperatur von 28° C. — im Winter durch übermässiges Heizen, im Sommer durch die Sonnenwärme hervorgebracht — an, so genügt jedenfalls ein Entflammungsminimum von 35°, insbesondere wenn man bedenkt, dass zur Zeit sehr häufig Oele von 20 bis 22° Entflammungspunkt gebrannt werden.

In vielen Ländern existiren Vorschriften über das Entflammungsminimum, das bei einzuführenden Brennölen noch zulässig ist. Schon in den Vereinigten Staaten findet in dieser Beziehung eine Controle statt. Nach einer Uebereinkunft der Petroleumcompagnien soll von dort aus kein Brennöl exportirt werden, dessen Entflammungspunkt unter 110° F. (43,3° C.) liegt. Die Ueberwachung geschieht durch die Produce-Exchange, welche für diesen Zweck 4 Inspectoren angestellt hat. Diese haben das auszuführende Petroleum auf seinen Entflammungspunkt zu prüfen und haften für die Güte der Waare. Eine erste Inspection geschieht schon in den grossen Reservoirs der Raffinerien selbst, worauf dann die Füllung der Fässer und deren Transport nach dem Verladungsplatz erfolgt. Vor der Verladung findet eine zweite Controle durch zwei Inspectoren statt. Die Spundlöcher der Fässer werden geöffnet und es wird alsdann mit Hülfe eines automatisch wirkenden gläsernen Hebers, der bis auf den Boden des Fasses reicht, eine Probe zur Beurtheilung der Farbe gezogen. Aus mehreren Fässern zusammen wird dann eine Probe genommen und dieselbe auf Entflammungspunkt (110° F.) und Entzündungstemperatur untersucht. Bei nicht genügendem Ergebniss wird eine zweite Probe entnommen und an den betreffenden City-Inspector gesandt. Auf einem Platze von Jersey-City (New-York) können so in 10 Stunden 15 000 Barrels inspicirt werden. Für die Einfuhr des Petroleums nach England ist ein Entflammungsminimum von 49° gesetzlich vorgeschrieben. In Deutschland existirt eine Vorschrift in dieser Beziehung noch nicht, doch sind die Vorarbeiten dafür im Gange.

Apparate zur Bestimmung des Entflammungspunktes. Solche sind schon in sehr grosser Zahl construirt worden. Sie beruhen hauptsächlich auf zwei verschiedenen Principien. Bei den Apparaten der einen Kategorie wird die Dampfspannung gemessen, welche das Petroleum bei bestimmten Temperaturen zeigt, während bei den Apparaten der anderen Art das Petroleum in einem Gefäss bis zu dem Punkt erwärmt wird, bei welchem die über dem Oel angesammelten Gase durch Einbringen eines Flämmchens zur Entzündung resp. Explosion gebracht werden können.

I. Apparate, bei welchen die Dampfspannung gemessen wird. Der Apparat von Salleron und Urbain (zu beziehen durch J. Salleron, Paris 24 rue Pavée au Marais) ist wohl als der vollkommenste dieser Art zu bezeichnen. Derselbe ist Fig. 35 ($^1/_2$ natürl. Grösse) abgebildet und besteht aus der kleinen Messing- oder Kupferbüchse *A*, die vermittelst der gerändelten Scheibe *dd* hermetisch verschliessbar ist. Inmitten des Bodens ist Säule *D* angegossen, die oberhalb des Deckels sich conisch fortsetzt und oben in einer kleinen Schraube endigt; durch Anziehen der Mutter *n* kann Deckel *dd* an die Büchse fest angepresst werden. In dem Deckel ist befestigt ein Thermometer *t* (Fig. 36) und das 30 bis 35 cm lange mit Millimeterscala versehene Manometerrohr *m*; ausserdem ist in der Mitte der Scheibe eine kreisrunde Oeffnung *o* angebracht. Die letztere kann sowohl geschlossen als auch in Communication mit der Büchse *A* und der in dem Gleitstück *C* befindlichen Kammer *B* gebracht werden, je nachdem man *C* auf der Scheibe etwas vor- oder rückwärts schiebt. Die Bewegung des Gleitstückes *C* geschieht durch Drehung um die als Achse dienende conische Verlängerung von *D*; mittelst Mutter *n* wird dasselbe zur Herstellung hermetischen Verschlusses an den Deckel *dd* angepresst. Alle Verbindungsstellen sind ausserdem mit etwas Fett bestrichen. Fig. 36 verdeutlicht schematisch (mit Hinweglassung der Schrauben) die Anordnung der einzelnen Theile im Grundriss.

Fig. 35.

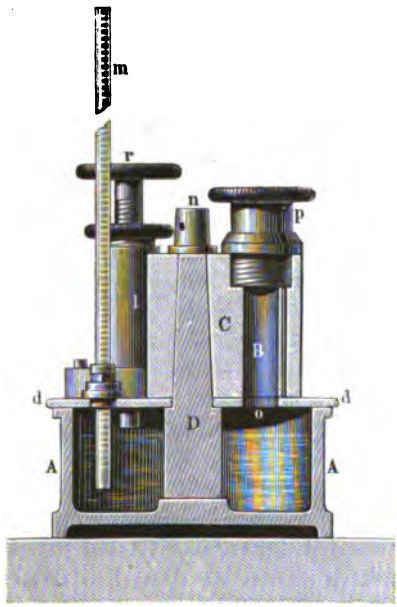
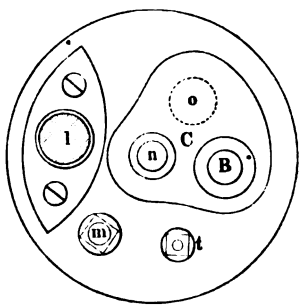


Fig. 36.



Bei der Prüfung des Petroleums wird Behälter *A* mit 50 ccm Wasser beschickt und die Oeffnung *o* durch das Gleitstück *C* zunächst geschlossen. Alsdann bringt man in die Kammer *B* einige Cubikcentimeter des Petroleums, schliesst die Kammer luftdicht durch Aufschrauben des mittelst Gummiringes gedichteten Deckels *p*, taucht den ganzen Apparat in Wasser, bis die Temperatur constant geworden ist

und bringt den Wasserstand in *m* durch Verschrauben des Kolbens *r* in der kleinen Stopfbüchse *l* auf den Nullpunkt. Das Gleitstück *C* wird nun so weit verschoben, dass die Unterseite der Kammer *B* mit der Oeffnung *o* correspondirt, in welchem Falle dann das Oel in den Behälter *A* fliesst und die Kammer *B* durch ein dem Oel gleiches Volumen Luft gefüllt wird. Durch die Tension der Dämpfe des eingelaufenen Petroleums erhöht sich der Druck im Inneren des Behälters, was sich durch Steigen der Flüssigkeit in der Manometerröhre *m* zeigt. Man liest auf der Millimeterscala und am Thermometer ab und erhält so die Tension der Petroleumdämpfe, welche einer bestimmten Temperatur entspricht, in Millimetern Wassersäule ausgedrückt. Durch Vergleichung dieser Zahl mit der bekannten Spannung der Dämpfe eines Normalpetroleums bei gleicher Temperatur kann auf die Qualität des untersuchten Oeles geschlossen werden. Salleron und Urbain haben zur Bestimmung der Dampfspannung zwischen den Temperaturen 0 und 35° ein Petroleum verwandt, welches durch Destillation aus 2500 l Rohpetroleum gewonnen war, und welches sich frei zeigte von allen Producten, deren specifisches Gewicht weniger als 0,735 und mehr als 0,820 beträgt. Die Resultate, die sie erhielten, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Temperatur	Dampfspannung in Millimetern Wassersäule	Temperatur	Dampfspannung in Millimetern Wassersäule
0	34,5	18	73
1	36	19	76
2	37,5	20	79
3	39	21	82,5
4	41	22	86
5	43	23	90
6	45	24	95
7	47	25	100
8	49	26	105
9	51	27	110
10	53	28	116
11	55	29	122
12	57	30	129
13	59	31	136
14	61,5	32	144
15	64	33	155
16	67	34	163
17	70	35	174

Diese Probe beruht auf der Voraussetzung, dass die Entflammbarkeit des Petroleums der Spannung der Dämpfe desselben proportional ist. Schon a priori jedoch muss es als wahrscheinlich bezeichnet werden, dass diese Voraussetzung nicht zutrifft, denn eine geringe Menge sehr leichtflüchtiger Verbindungen kann bei Erwärmung des Oeles in Folge starker Ausdehnung durch Wärme schon eine starke Spannung hervorrufen, ohne dass die Menge der betreffenden Dämpfe ausreicht die Entflammung zu bewirken. Ausführliche Versuche, die Ref. in dieser Hinsicht angestellt, haben seine Voraussetzung, dass die Dampfspannung nicht proportional der Entflammbarkeit ist, vollkommen bestätigt. Auch aus Untersuchungen, die Biel in neuerer Zeit veröffentlicht hat, lässt sich ein Gleiches ableiten, wie sich aus der folgenden Nebeneinanderstellung seiner mit verschiedenen Oelen erhaltenen Resultate ergiebt:

	Dampfspannung bei 35° in Millimetern Wassersäule	Entflammungspunkt
Standardöl	160	26°
Astralöl	5	48°
Kaiseröl	13	44°
Russisches Kerosin 0	201	26°
„ „ *A*	73	28°
„ „ *B*	45	30°
„ „ *C*	95	25°

Hiernach dürfte die Dampfspannung zwar als ein werthvolles Kriterium für Beurtheilung der Eigenschaften des Petroleums im Allgemeinen betrachtet werden, nicht aber geeignet sein, einen directen und exacten Schluss auf die Entflammbarkeit zu gestatten.

II. Apparate, bei welchen die Entflammbarkeit durch Entzündung der bei bestimmten Temperaturen entwickelten Dämpfe direct beobachtet wird. So einfach es erscheint, Petroleum in einem Gefäss zu erwärmen und dabei denjenigen Temperaturgrad zu bestimmen, bei welchen ein über das Oelniveau gebrachtes Flämmchen Entzündung der dort angesammelten Dämpfe bewirkt, so grosse Schwierigkeiten bietet die richtige Durchführung derartiger Proben. Schnelligkeit der Erwärmung, Bewegung, Quantität des Oeles, Form des Oelbehälters, Grösse und Intensität des Zündungsflämmchens, Grad der Annäherung und Zeitdauer der Wirkung des letzteren etc. sind alles Umstände, durch welche die Resultate bei Bestimmung des Entflammungspunktes erheblich beeinträchtigt werden.

Als Voraussetzungen eines richtig construirten Petroleumprüfers sind folgende Punkte hervorzuheben: vollkommen gleichbleibende Bedingungen der Bildung und Entzündung der entflammbaren Gase, also relativ gleiche Mengen des Petroleums gegenüber dem die Wärme übertragenden Medium, langsame und durch die ganze Masse des Oeles gleichmässige Erwärmung, annähernde Unabhängigkeit der letzteren von der zufälligen Grösse und Intensität der Heizflamme. Umfang und Intensität des zündenden Flämmchens, sowie seine Entfernung vom Oelniveau müssen eo ipso bei allen Versuchen gleich sein und die Zeitdauer der Wirkung des Zündungsmittels muss, um eine Steigerung der Dampfbildung zu vermeiden, auf ein Minimum reducirt werden. Es sind ferner die Bedingungen der Bildung entzündlicher Dämpfe möglichst denjenigen anzupassen, unter denen beim gewöhnlichen Gebrauch des Petroleums, also beim Brennen in Lampen und Herden, Unglücksfälle veranlasst werden können, so zwar, dass bei Ausführung der Probe die unter gewöhnlichen Umständen möglicherweise vorkommenden günstigsten Bedingungen für die Dampfbildung und Explosion obwalten. Darüber hinauszugehen, wie dies bei einigen in Vorschlag gebrachten Prüfungsmethoden der Fall ist, erscheint nicht geboten.

Die Apparate unterscheiden sich ihrem ganzen Princip nach sowohl durch die Art und Weise, in welcher die Entzündung der entflammbaren resp. explosiven Dämpfe zur Ausführung kommt, als auch durch die Einrichtung des Behälters, in welchem sich das zu prüfende Oel befindet. In ersterer Beziehung ist vor Allem hervorzuheben, dass bei der einen Kategorie von Apparaten die Prüfung auf die Entflammbarkeit ganz beliebig von Grad zu Grad vorgenommen werden kann, während bei den anderen Apparaten diese Prüfung bei jedesmaliger Probe nur bei einem bestimmten Temperaturgrad zur Ausführung gelangt. Bei der ersten Probe erfährt man also genau den Temperaturgrad, bei welchem das Oel entflammbare Dämpfe abgiebt, bei der letzteren dagegen nur, ob bei einem bestimmten Temperaturgrad das Oel entflammbar ist oder nicht. Wenn auch dieser letztere Prüfungsmodus zur gesetzlichen Controle des Petroleums genügend sein mag, so muss es im Allgemeinen dennoch als wünschenswerth bezeichnet werden, dass ein Apparat auf bequeme Weise zugleich auch die Feststellung des zufällig vorhandenen Temperaturgrades der Entflammbarkeit ermöglicht.

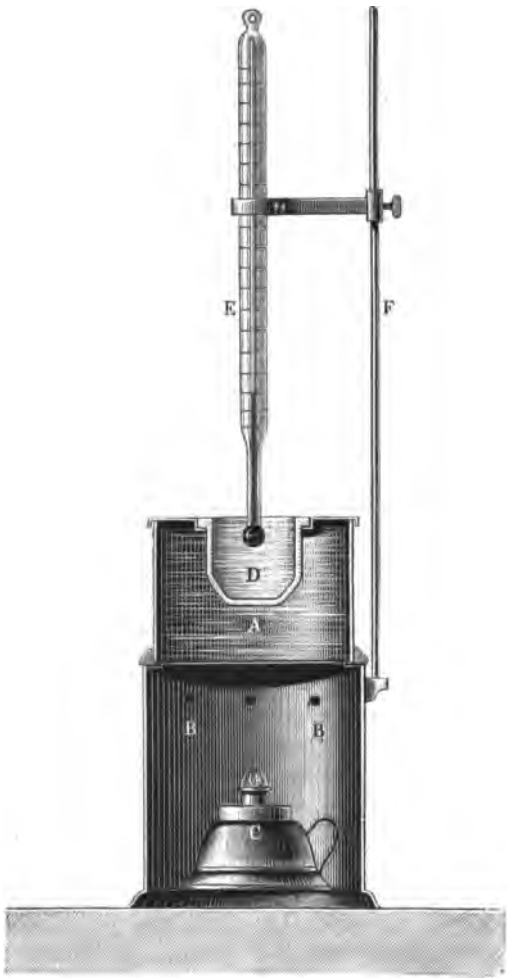
Von grösstem Einfluss auf die zu erhaltenden Resultate ist die Construction des Petroleumbehälters. In dieser Hinsicht unterscheidet man vor Allem zwischen Apparaten mit offenem und mit geschlossenem Petroleumgefäss.

A) Apparate mit offenem Petroleumbehälter. Als Beispiele seien hier die Apparate von Tigliabue und von Saybolt beschrieben.

Der Petroleumprüfer von Tagliabue (Fig. 37 a. f. S.) war bis vor kürzester Zeit bei der Controle des Petroleums in den Vereinigten Staaten officiell eingeführt und wird auch jetzt noch in Deutschland unter ver-

schiedenartiger Modification und Benennung benutzt. *A* ist ein Wasserbehälter, der in dem Gestell *B* stehend vermittelst der Lampe *C* erhitzt wird. Das Glasgefäss *D* dient zur Aufnahme des zu prüfenden Petroleums, während vermittelst des an der Führungsstange *F* verschiebbaren Thermometers *E* die Temperatur des Oeles beobachtet wird. Da die Resultate mit diesem Apparat von der Art und Weise der Ausführung der Probe ungemein abhängig sind, folgt hier die genaue Gebrauchsanweisung (Haltermann, Schottky): Man fülle den Behälter *A* mit Wasser, so dass der gläserne Oelbehälter *D* bis nahe an seinen Rand in das Wasser eintaucht, fülle den Oelbehälter ebenfalls beinahe bis an den Rand, senke das Thermometer so weit, dass gerade das Quecksilbergefäss untertaucht, ein, bringe die Temperatur des Wassers und Oeles auf 60° F. (15,5° C.) und erhitze mit möglichst kleiner Spiritusflamme bis zu 90° F. (32° C.), ziehe die Lampe heraus und lasse die Temperatur bis 95° F. (35° C.) steigen. Alsdann probire man mit einem sehr fein geschnitzten Eichenholzstäbchen, welches aber nur mit einer sehr kleinen, gleichmässigen Flamme brennen darf, indem man circa 15 mm über die Oberfläche des Oeles langsam und sehr ruhig hinfährt, welche Procedur, wenn nöthig, dreimal wiederholt wird. Dabei beschreibt man einen flachen Bogen und bleibt den Rändern des Oelbehälters etwas entfernter als dem Oel; überdies sind die Ränder des Glases, nöthigenfalls durch Abwischen mit Filtrirpapier, trocken zu

Fig. 37.



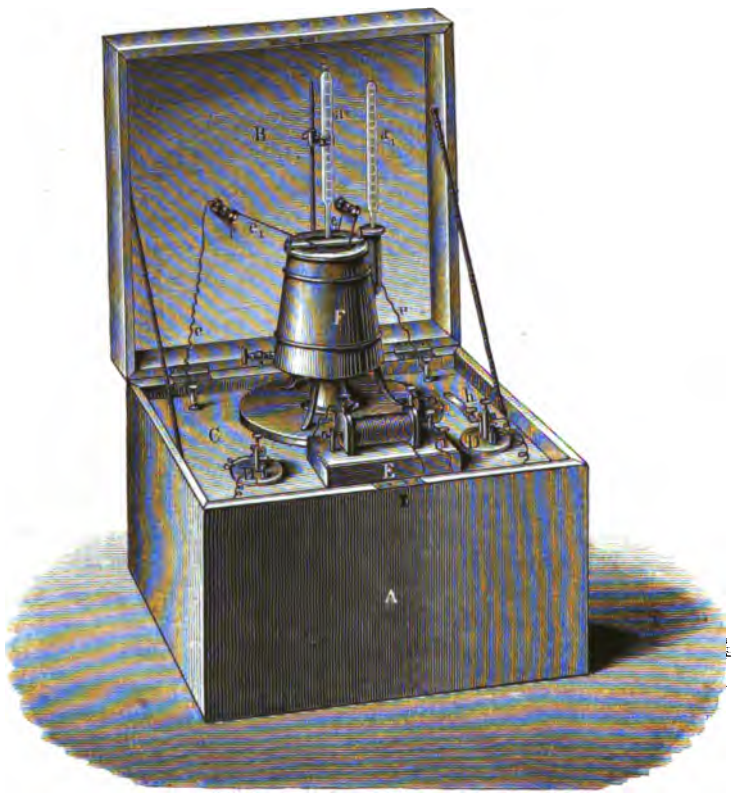
halten, weil sonst die anhaftende dünne Oelschicht sich leicht selbst und dadurch das Oel entzünden könnte. Sollte das über dem Oel angesammelte Gas sich nicht entzünden, so steigere man die Temperatur um einige Grade, wiederhole den vorigen Process (jedoch niemals ein Brennen des Gases forcirend) und fahre von 2 zu 2 oder 3 zu 3 Graden fort, eine Entzündung des Gases zu bewerkstelligen. Es ist sehr wesentlich bei dieser Probe, dass man unter allen Umständen nicht eher den Versuch des Entzündens anstellt, als bis das Quecksilber im Thermometer stationär geworden ist, also nicht mehr steigt. Der amerikanischen Usance nach wird auf folgende Wärmegrade geprüft: bei 95° F. (35° C.), 100° F. (38° C.), 104° F. (40° C.), 108° F. (42° C.). Ein sogenannter „Flash" auf 108° bedingt die Feuerprobe eines Oeles von 110° F. Selbst bei grösster Vorsicht und langer Erfahrung kommt es vor, dass ein Oel mit dem richtigen Entflammungspunkt (110° F.) sich in Folge eines Fehlers im Operiren schon bei 100 oder 105° entflammt, weshalb es in einem solchen Falle, um ein sicheres Urtheil fällen zu können, nothwendig ist, eine sorgfältige Controlbestimmung auszuführen. Das zu gebrauchende Eichenholz muss langfaserig und zähe sein, womöglich etwas feucht, damit die Flamme gleichförmig und so klein als möglich brenne. Die Dicke des Stäbchens darf die Stärke einer grossen Stecknadel nicht überschreiten. Das Oel selbst muss durch ein noch heisses, verkohltes Stückchen Holz von den darauf befindlichen Luftbläschen sorgfältig befreit werden.

Der Apparat von Ernecke-Hannemann beruht auf dem gleichen Princip wie der eben beschriebene und existirt in sehr verschiedenartigen Modificationen. Der von Lenoir (zu beziehen durch Lenoir und Forster, Wien, Magdalenenstrasse 14) gefertigte hat einen Oelbehälter aus Messingblech oder Weissblech mit dazu gehörigem Wasserbad etc. Der Oelbehälter ist durch eine Blechwand querüber getheilt, welche circa 2 cm in das Gefäss hineinreicht, oberhalb aber zum Schutz des Thermometers hervorragt. Auf der einen Seite befindet sich das Thermometer, an einem an der Blechwand befindlichen Halter hängend, auf der anderen ist eine kleine Tülle mit Docht befestigt, welcher durch das zu prüfende Petroleum selbst gespeist und während des Versuchs brennend erhalten wird. So wie sich genügend Dämpfe in dem leeren Theil des Oelbehälters (derselbe ist nur zur Hälfte mit Oel gefüllt) angesammelt haben, entzünden sie sich an dem Flämmchen und in diesem Moment wird die Temperatur abgelesen.

Saybolt-Tester (zu beziehen durch Lockwood Broth. and Holly, New-York, 62 Beaverstreet). In neuerer Zeit haben die amerikanischen Inspectoren einen Apparat adoptirt, der zwar als eine Verbesserung des früher angewendeten betrachtet werden darf, dem aber trotzdem noch die Mängel aller Petroleumprüfer mit offenem Behälter anhaften. Derselbe ist von Saybolt construirt. Bei diesem Apparat, welcher Fig. 38 (a. f. S.) mit allem Zubehör abgebildet ist, erfolgt die Entflammung der Dämpfe

durch den überspringenden elektrischen Funken. *A* ist ein 40 cm langer, 38 cm breiter, 24 cm hoher Holzkasten mit Deckel *B*, *C* ein Zwischenboden, der herausnehmbar ist und auf welchem die übrigen Apparattheile aufgestellt resp. unter welchem sie beim Transport geborgen werden. *D D* sind die Deckel zweier in dem Kasten stehenden Chromsäureelemente, *h* ist ein Stromunterbrecher in Form einer Druckfeder mit Isolirknopf, *E* ein kleiner Inductionsapparat, von welchem aus eine Leitung durch Spiralen *e e* und Messingdrähte $e_1 e_1$ zur Funkenentladung über den

Fig. 38.



eigentlichen Petroleumprüfer *F* führt. Hier ist *a* das Thermometer für den Oelbehälter, a_1 ein ebensolches für das Wasserbad. Aus Fig. 39 sind die übrigen Details von *F* zu ersehen: *b* ist der gläserne Petroleumbehälter von 5 cm Lichtweite, 5 cm Höhe, *c* ein kleiner Balken aus Ebonit, durch die Messingstifte *d d* gehalten, *f f* zwei Messingstreifen, gegen die Mitte zu in Platindrähten endigend, die den Ebonitbalken durchsetzen und sich unterhalb desselben so gegenüberstehen, dass der Funken

überspringen kann. Ob letzteres stattfindet, lässt sich durch ein in der Mitte des Balkens befindliches Loch von obenher beobachten.

Bei Ausführung einer Probe füllt man das Wasserbad *F* soweit mit Wasser, dass der Oelbehälter fast bis zum Rand eintaucht, erwärmt bis auf 100° F. (38° C.) und nimmt die Lampe weg. Man füllt nun den Oelbehälter bis circa 3 mm unter den Rand mit Oel, wischt das Oel vom Rande mittelst Filtrirpapiers weg, entfernt event. vorhandene Luftblasen, setzt sorgfältig in das Bad ein und senkt das Thermometer so in das Oel ein, dass das Quecksilbergefäss noch gerade bedeckt ist. Sobald die Temperatur des Oeles auf 90° F. (32° C.) gestiegen ist, lässt man durch einen ganz kurzen Druck auf den Knopf des Stromunterbrechers den Funken überspringen und wiederholt, nachdem man die Lampe wieder untergesetzt hat, das Ueberspringen von 2 zu 2° oder 3 zu 3° F. so lange bis Entflammung eintritt. Die Temperatur des Oeles soll beim Einsetzen in das Wasserbad nicht unter 55° F. (12½° C.) und nicht über 70° F. (21° C.) betragen. Bei Oel mit 110° F. (43,3° C.) Flashingpunkt und darüber prüft man bei 90° F. (32° C.), 95° F. (35° C.), 100° F. (38° C.), 104° F. (40° C.), 108° F. (42° C.), 110° F. (43,3° C.), 112° F. (44,5° C.) und 115° F. (46° C.); bei Oel von 120° F. (48,8° C.) und aufwärts prüft man bei 100° F. (38° C.), 105° F. (40,5° C.), 110° F. (43,3° C.), 115° F. (46° C.), 118° F. (47,7° C.), 120° F. (48,8° C.), 122° F. (50° C.), 125° F. (51,6° C.).

Fig. 39.

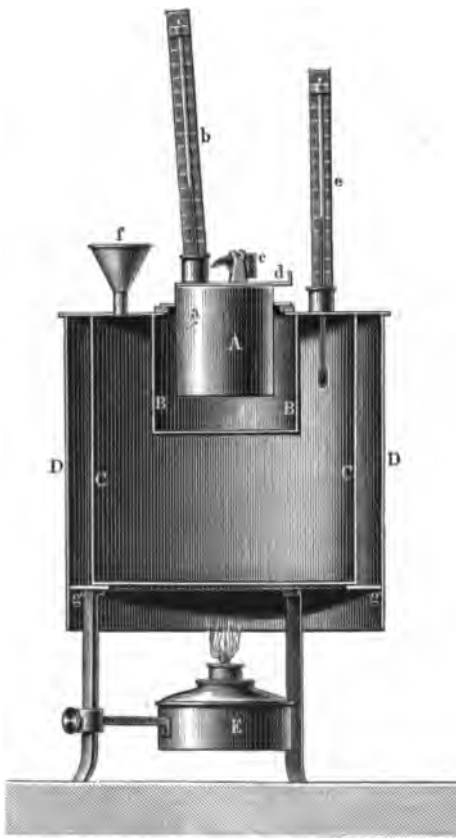
Die leichte Ueberwachung des Apparates ermöglicht es, mehrere Proben neben einander auszuführen und selbstverständlich lässen sich auch mittelst eines Inductionsapparates bei Anbringung der nöthigen Verbindungs- und Unterbrechungsvorrichtungen die Funken für mehrere und zu gleicher Zeit functionirende Apparate erzeugen.

Wie alle Petroleumprüfer mit offenem Oelbehälter zeigt auch der sonst sehr exact functionirende Saybolt-Tester den Missstand, dass er den Entflammungspunkt zu hoch angiebt und zwar je nach Füllung des Behälters um 5 bis 10°. Aus diesem Grunde halten die Oelproducenten und amerikanischen Lieferanten mit Zähigkeit an dem offenen Apparate fest. Jener zu hohe Entflammungspunkt erklärt sich leicht durch die Fortführung der aus dem Oel getretenen Dämpfe durch den vom Apparat aufsteigenden warmen Luftstrom und durch sonstige zufällige Luftbewegungen. Ein zu hoher Entflammungspunkt wird auch erhalten, wenn man das Oelniveau einige Millimeter niedriger hält. Aber selbst wenn man die vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln beobachtet

differiren die Resultate mit ein und demselben Oel unter sich nicht unerheblich; nach zahlreichen Versuchen, die vom Ref. angestellt worden sind, um etwa 2° C.

B) Apparate mit geschlossenem Oelbehälter. Diese Apparate liefern jedenfalls zutreffendere Resultate insofern, als sich die ganze Construction derselben mehr den Einrichtungen einer Lampe nähert. Das Petroleum befindet sich in denselben unter ganz ähnlichen Bedingungen wie im Behälter einer Petroleumlampe, es entwickeln sich allmälig brennbare Dämpfe, die sich im leeren Theil des Gefässes ansammeln, mit Luft vermischen und beim Entzünden explodiren. Die Resultate in diesen Apparaten sind auch unter sich übereinstimmender, da die Oeldämpfe meist gar nicht der Fortführung durch den warmen Luftstrom oder anderweitigen zufälligen Luftbewegungen ausgesetzt sind. Als Beispiele seien hier die Apparate von Abel, von Parrish, von Bernstein, vom Ref., von Victor Meyer und von Haass beschrieben.

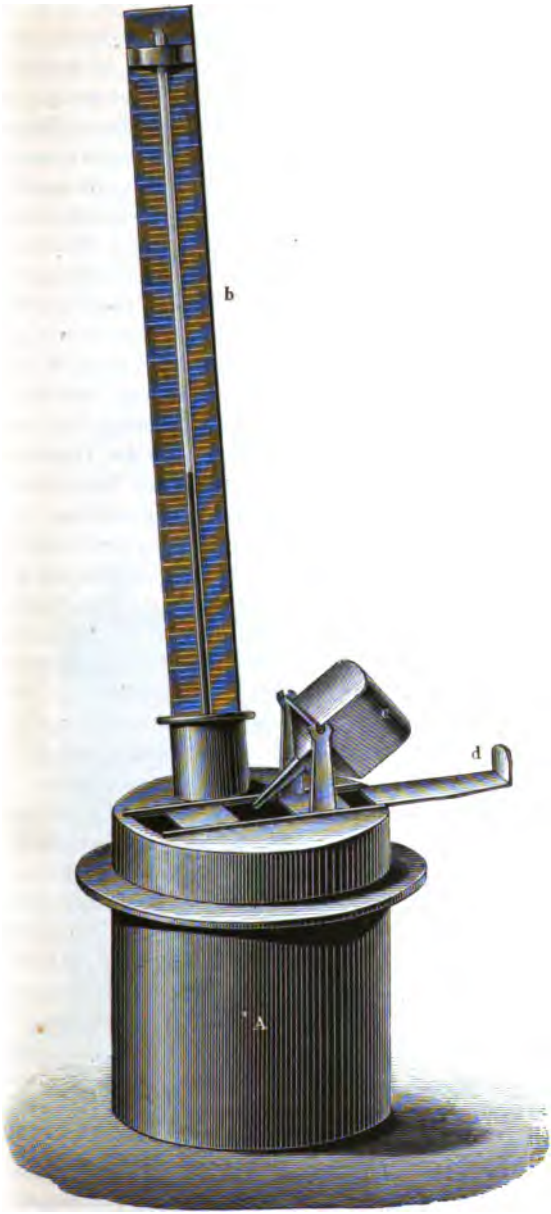
Fig. 40.



Apparat von Abel (zu beziehen durch Ch. Norman, 166 Maxly-Road, Plumstead in England). Nach neuester Uebereinkunft der englischen und amerikanischen Petroleuminteressenten wird bei Feststellung des Flashingpunktes für Sendungen nach England der Abel'sche Apparat zu Grunde gelegt. Fig. 40 stellt denselben mit dem Oelbehälter im Aufriss, mit der Heizvorrichtung im Verticalschnitt dar, während in Fig. 41 der Oelbehälter in perspectivischer Ansicht für sich allein dargestellt ist. *A* ist das cylindrische Oelgefäss, aus innen verzinntem Messingblech oder Kanonenmetall, 58 mm hoch und 51 mm im Durchmesser mit einem

9 bis 10 mm vom oberen Theil des Behälters angebrachten ringförmigen Rand. Im Innern dieses Gefässes ist ein aufwärts gerichteter, aus dickem Draht verfertigter, spitz zulaufender Arm *a* befestigt, welcher als Marke dient und dessen Spitze 38 mm vom Boden der Schale entfernt ist. Der Behälter ist durch einen dicht schliessenden Deckel abgeschlossen, welcher das Thermometer *b* und die Lampe *c* trägt. Die letztere hängt an zwei Stützen, so dass sie um ihre horizontale Achse in schwingende Bewegung versetzt werden kann. Das Thermometer ist derart befestigt, dass das Quecksilbergefäss zur vollen Tiefe in das Oel eintaucht und sich in 38 mm Entfernung unterhalb des Mittelpunktes des Deckels befindet. Der Deckel hat drei oblonge Oeffnungen, eine in der Mitte (13 mm lang, 10 mm breit), und zwei, dicht an den Seiten sich befindende und einander gegenüberstehende, kleinere ($7^1/_2$ mm lang, 5 mm breit). Durch einen in einer Rinne beweglichen, mit entsprechenden

Fig. 41.



Ausschnitten versehenen Schieber *d* können diese drei Oeffnungen geschlossen oder geöffnet werden. Beim Aufziehen des Schiebers wird die schwingende Lampe durch einen an jenen Schieber angebrachten Stift ergriffen und derart in eine geneigte Stellung gebracht, dass das Ende der Mündung gerade die Oberfläche des Deckels berührt. Wird der Schieber wieder vorwärts geschoben, so dass die Löcher verdeckt sind, so tritt auch die Lampe wieder in ihre ursprüngliche Lage zurück. Entfernung des oberen Endes der Mündung von der mittleren Oeffnung: 8 mm; Durchmesser des Mundstücks der Lampe: 1,6 mm. Das zum Anwärmen dienende Wasserbadgefäss besteht aus zwei flachbodigen, kupfernen Cylindern *BB* und *CC*, einem inneren von 76 mm Durchmesser und 63½ mm Höhe und einem äusseren von 140 mm Durchmesser und 146 mm Höhe. Beide sind oben an eine runde über die Cylinder *BB* und *CC* beiderseits hervorragende Kupferplatte angelöthet, welche in der Mitte eine passende Oeffnung zum Einsetzen des Oelbehälters freilässt. Letzterer sitzt mit seinem Rand nicht direct auf der Kupferplatte, sondern, um die directe Wärmeübertragung vom Metall auf den Oelbehälter zu verhindern, auf einem, auf den Rand der Kupferplatte aufgeschraubten Ebenholzring auf. Aus dem gleichen Grunde sind auch die Schrauben unterhalb der Oberfläche des Ebenholzringes eingezogen. Thermometer *e* dient zur Beobachtung der Temperatur des Wassers, Trichter *f* zum Einfüllen desselben. Das Bad ruht auf einem gusseisernen Gestell, an dessen Ring *gg* ein kupferner Mantel *DD* derart befestigt ist, dass das Bad, während es fest auf dem eisernen Ring *gg* aufsitzt, auch oben den Mantel abschliesst. Durchmesser dieses Mantels 165 mm. An einem der drei Gestellfüsse ist die Lampe *E* mittelst eines schwingenden Arms in einer solchen Höhe angebracht, dass der Dochthalter vom Boden des Bades 25,4 mm entfernt ist. Statt des Oellämpchens *c* kann auch ein messingenes Gasröhrchen mit entsprechend daran befestigter Flammenspitze auf die Stützen gelegt und das Ganze mittelst Schlauch mit der Gasleitung verbunden werden.

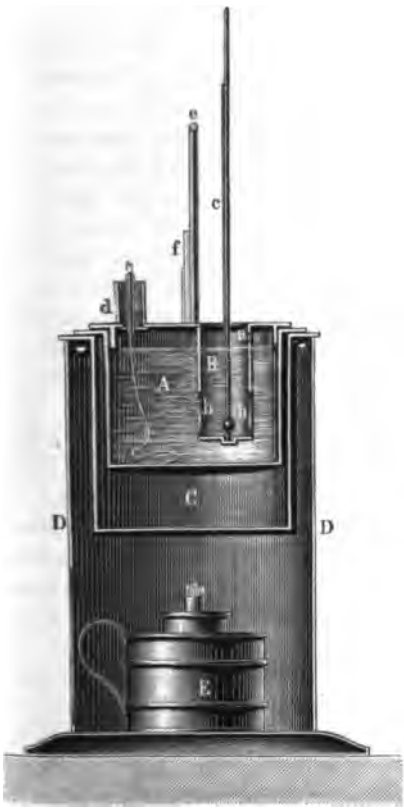
Bei Ausführung einer Probe stelle man den Apparat so auf, dass er vor Luftzug geschützt ist, fülle das Wasserbad mit Wasser so weit, dass letzteres aus einer oben angebrachten Mündung abfliesst. Die Oellampe wird mit Colza- oder Rüböl bis zum unteren Ende der Mündung gefüllt und der Docht so beschnitten, dass er eine Flamme von 3,8 mm Durchmesser liefert. Nach Erwärmung des Wasserbades auf 130° F. (54,4° C.) giesse man das zu untersuchende Petroleum in den Oelbehälter langsam bis zur Marke ein (hat das Petroleum vorher in einem über 65° F. [18½° C.] warmen Raum gestanden, so taucht man die betreffende Flasche zur Abkühlung vorher in kaltes Wasser). Das Oelgefäss wird mittelst des Deckels verschlossen und in das Wasserbad eingesetzt. Man setzt nun das Lämpchen in die Stützen auf den Deckel und beobachtet genau das Oelthermometer. Sowie letzteres 66° F. (19° C.) erreicht hat, beginnt man mit der Untersuchung. Es wird der Schieber *d* während dreier Schwingungen eines für diesen Zweck aufgestellten Pendels lang-

sam zurückgezogen — dabei werden die Oeffnungen blossgelegt —, die Flamme in die mittlere Lücke geneigt und während der vierten Schwingung rasch wieder geschlossen. Diese Operation wird von 1 zu 1, oder 2 zu 2° so oft wiederholt, bis Entflammung des im oberen Theile des Oelbehälters befindlichen Gasgemisches eintritt.

Bei Prüfung von Petroleum mit sehr flüchtigen Beimischungen füllt man den zwischen Oelbehälter und Wasserbad befindlichen Luftraum mit kaltem Wasser an; bei sehr schweren Oelen dagegen wird das Wasser zu Anfang auf 120° F. (48,8° C.) erhitzt.

Parrish's Naphtometer (zu beziehen durch Mechaniker Wed. J. A. Verkerk & Comp., Utrecht). Derselbe stellt einen sehr handlichen Apparat zur Bestimmung der Entflammbarkeit des Petroleums dar. *A* (Fig. 42, $^1/_3$ natürl. Gr.) ist der Petroleumbehälter aus Weissblech mit eingreifendem, fest anliegendem Deckel. An diesen Deckel angelöthet befindet sich die in ihrem Horizontalquerschnitt oblonge Kammer *B*, welche nach oben durch einen entsprechenden Deckelausschnitt frei mit der äusseren Luft communicirt, während nach innen zu Communication nur stattfindet für die Luft: durch das runde 5 mm weite Loch *a*, für das Oel: durch die Ausschnitte *bb*; *c* ist das auf einer mit Scala versehenen Metallplatte befestigte Thermometer, es lässt sich beliebig in die Kammer *B* einstellen oder herausnehmen. Ausserdem ist an dem Deckel des Oelbehälters ein kleiner Rohrstutzen *d* zu bemerken, in dessen Achse eine kleine Tülle mit Docht mittelst eines Querdrahtes befestigt ist, ferner ein Bügel *e*, an dessen unteren Theil sich eine verschiebbare Glasplatte *f* (zum Schutz des Thermometers *c* vor der strahlenden Wärme des brennenden Dochtes) anlehnt. Die Erwärmung des Oelgefässes geschieht vermittelst Wasserbad *C*, während dieses, in dem Gestell *DD* sitzend, durch Lampe *E* erhitzt wird.

Fig. 42.



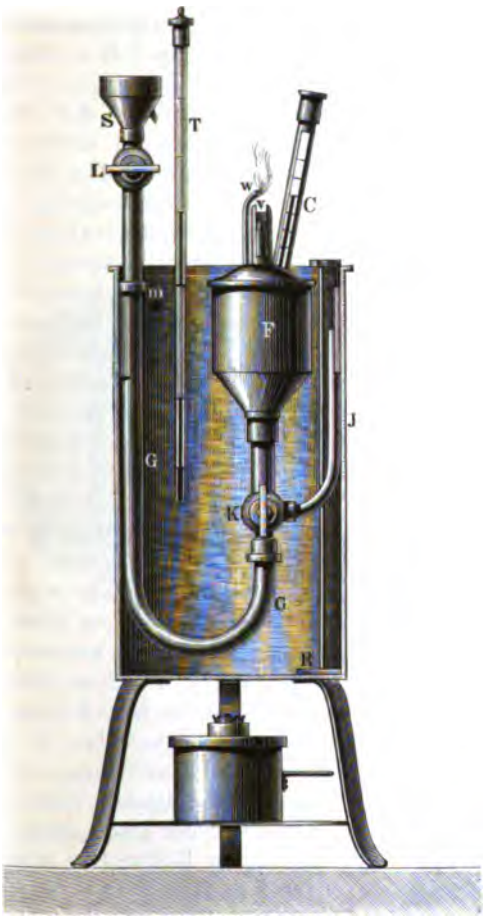
Bei Ausführung einer Probe wird Behälter *A* bis 1 cm unter den Rand mit dem zu untersuchenden Petroleum gefüllt, der Deckel wird aufgesetzt, das Thermometer eingesenkt und das Ganze in das mit kaltem Wasser gefüllte Wasserbad *C* eingestellt. Man steckt alsdann die Spirituslampe *E* an und lässt sie unter der Vorsicht brennen, dass die Flamme nur eine Höhe von 1 bis 1,5 cm erreicht, jedenfalls aber den Boden des Wasserbades mit der Spitze nicht berührt. Der in dem Petroleumgefäss hängende Docht wird nun angesteckt; dabei darf aber das Flämmchen höchstens die Höhe von 6 bis 7 mm erreichen. Die von diesem Flämmchen nach oben entweichenden Gase bringen einen Zug hervor, durch welchen Luft von aussen durch die Oeffnung *a* in den leeren Theil des Petroleumbehälters eintritt, über die Oberfläche des Oeles hinwegstreicht, durch *d* wieder austritt und dabei die durch die Erwärmung des Petroleums gebildeten Dämpfe mit sich fortführt. Sowie so viel Oeldämpfe mitgeführt werden, dass damit ein entzündliches Gemisch entsteht, wird dieses durch das Oelflämmchen entflammt und das Flämmchen selbst erlischt in Folge der entstandenen plötzlichen Luftbewegung. In diesem Moment wird die Temperatur abgelesen. Die Resultate mit dem beschriebenen Apparat fallen nach Versuchen des Ref. nur dann übereinstimmend aus, wenn man immer die gleiche Niveauhöhe für das Petroleum beibehält. Bei circa $^1/_2$ cm höherer Füllung sank der Entflammungspunkt um 3 bis 6° C., bei niedrigerer Stellung (circa 1 cm) stieg er um 5 bis 9° C. Auch die Grösse des Oelflämmchens ist von Einfluss auf das Resultat insofern, als ein zu grosses Flämmchen zu niedrige Entflammungstemperaturen giebt. Man muss deshalb die oben gegebenen Vorschriften immer sorgfältig beobachten; dann aber functionirt der Apparat recht genau.

Bernstein'scher Petroleumprüfer (Alexander Bernstein, Civilingenieur in Berlin). Bei diesem Apparat (Fig. 43) befindet sich das Petroleum in einem abgeschlossenen Behälter *F*, der seinerseits vermittelst Wasserbad erwärmt wird und aus dem die gebildeten Dämpfe durch Wasserdruck verdrängt werden. Im aufzuschraubenden Deckel des Petroleumbehälters sind zwei von dem zu untersuchenden Petroleum gespeiste Dochte *w* und *v* senkrecht über einander angebracht, von welchen der obere *w* nach erfolgter Erwärmung des Oeles angezündet wird. Ausserdem befindet sich im Deckel das Thermometer *C*, dessen Quecksilbergefäss in das Oel eintaucht. Der trichterförmige Boden des Petroleumbehälters communicirt durch die gebogene Röhre *G G* und die Hähne *K* und *L* mit dem Trichter *S*; ausserdem kann *S* durch Verstellung des doppelt durchbohrten Hahnes *K* mit Rohr *J* in Communication gebracht werden. *R* ist ein Rührer, *T* ein Thermometer für das Wasserbad, *m* die Marke, bis zu welcher das Wasser eingefüllt wird.

Bei Ausführung einer Probe nehme man den Petroleumbehälter aus dem Wasserbad, fülle letzteres bis zur Marke mit Wasser und erwärme dasselbe auf diejenige Temperatur, z. B. 35°, welche dem Entflammungs-

minimum entspricht und erhalte die Wassertemperatur durch Gebrauch des Rührers gleichmässig. Während dessen schraube man den Deckel vom Petroleumbehälter ab, stelle Hahn *K* horizontal, *L* vertical. Mittelst eines beigegebenen Maassfläschchens wird nun die richtige Menge Petroleum in *F* eingefüllt, der Deckel wieder aufgeschraubt und Wasser durch *S* eingegossen, bis es oben aus *J* ausfliesst. Hahn *K* wird nun senkrecht, Hahn *L* horizontal gestellt, der ganze Apparat in das Wasserbad eingesetzt und Trichter *S* bis zum seitlichen Ausflussröhrchen mit Wasser gefüllt. Das Petroleum erwärmt sich und die dadurch bewirkte Abkühlung des Wassers wird durch Wiedererwärmen auf 35° ausgeglichen, bis Wasser und Petroleum die gleiche Temperatur erreicht haben. Nun wird Docht *w* angezündet und Hahn *L* geöffnet (senkrecht gestellt), worauf das Wasser aus Trichter *S* nach *F* drückt und von hier die gebildeten Petroleumdämpfe durch das kleine, um den unteren Docht befindliche, Röhrchen hinaustreibt. Entzündet sich hierbei der untere Docht von dem oberen aus, so liegt das Entflammungsminimum unter der betreffenden Temperatur, hier also 35°, und das Petroleum ist nicht zulässig. Nach jedem Versuch wird der Petroleumbehälter mit kaltem Wasser ausgespült.

Fig. 43.



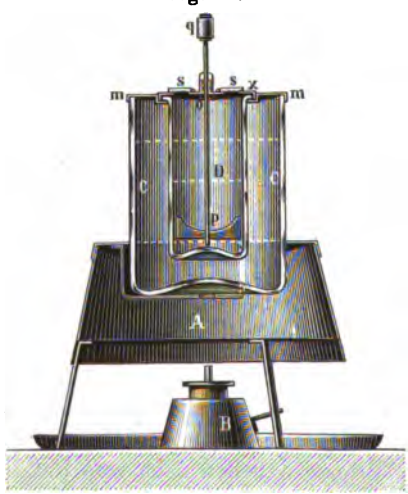
Dieser Apparat giebt bei sorgfältigem Arbeiten nach vom Ref. damit ausgeführten Versuchen sehr befriedigende Resultate, hat aber den Nachtheil, dass er bei einmaliger Probe nur erkennen lässt, ob bei der bestimmten Temperatur Entflammung eintritt oder nicht. Die Fest-

stellung des Entflammungspunktes ist dadurch, da man für jede Bestimmung wieder frisch füllen muss, umständlich und zeitraubend. Wenn es sich dagegen nur darum handelt festzustellen, ob ein Petroleum zulässig ist oder nicht, so ist der Apparat recht brauchbar und zuverlässig.

Fig. 44.

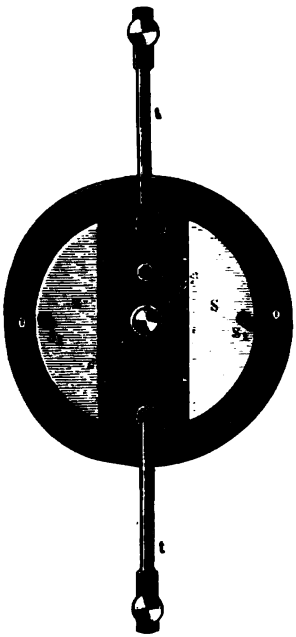
Apparat von Engler (zu beziehen durch Mechaniker Nolten, Karlsruhe i. B.). Derselbe schliesst sich seinem Princip nach Entzündung der Petroldämpfe durch den elektrischen Funken theilweise dem Sayboldt-Tester an, unterscheidet sich aber von diesem durch das abgeschlossene Oelgefäss, sowie durch die sonstigen Einrichtungen des letzteren und der Heizvorrichtungen. Fig. 44 ist der Apparat im Aufriss, Fig. 45 um 90° gedreht im Verticalschnitt abgebildet. *A* ist ein kupfernes Wasserbad (oberer Durchmesser 15, unterer 18 cm, Höhe incl. Fuss 15 cm), *B* das dazu gehörige Spirituslämpchen. Auf dem Wasserkessel befindet sich ein Deckel mit rundem Ausschnitt, in welchen das circa 10 cm weite, 12 bis 14 cm hohe Glasgefäss *CC* gerade hineinpasst, getragen durch ein an den Deckel angenietetes Drahtkreuz; auf dem letzteren aufsitzend, taucht es 4 cm in das Wasserbad ein. Oben ist *CC* durch den ringförmigen, übergreifenden Deckel *mm* verschlossen; der kleine daran angebrachte Rohrstutzen *n* dient zur Befestigung eines Thermometers. Der eigentliche Behälter für das zu prüfende Oel besteht aus dem 5,5 cm lichtweiten, 10 cm hohen cylindrischen oder nach unten zu schwach conisch verlaufenden Glasgefäss *D*, dessen umgebogener Rand auf Ring *mm* aufruht, und welches ungefähr in seiner Mitte mit einer Einfüll-

Fig. 45.



marke für das Oel versehen ist; ein übergreifender Messingdeckel *o* (kann auch ein Ebonitdeckel sein) verschliesst dasselbe derart, dass der Rand des Deckels nicht zu fest an den des Glascylinders anliegt, damit bei ausnahmsweise sehr heftiger Explosion dieser Deckel abgeschleudert werden kann, ohne dass das Gefäss selbst zerschmettert wird. Derselbe ist Fig. 46 im vergrösserten Maassstabe abgebildet und hat folgende Vorrichtungen: einen Flügelrührer *p*, vermittelst des kleinen Griffs *q* zu bewegen, einen kleinen Rohrstutzen *r* zum Befestigen des Thermometers, zwei an Scharnieren bewegliche Klappen *ss*, welche durch die bei jedesmaliger Probe stattfindende Explosion aufgeschlagen werden, dabei mit den hervorstehenden Knöpfen s_1 s_1 an den Rührer *pq* anschlagen und zurückfallen. Endlich sind *tt* zwei starke Messingdrähte, die man mittelst Klemmschräubchen mit einem Funkengeber in Verbindung setzt; sie dringen durch die beiden möglichst starken Ebonitpfropfen *uu* durch den Deckel hindurch und endigen in Form eingeschraubter Platinspitzen $^1/_2$ bis $^2/_3$ cm über dem Oelniveau und in einer Entfernung von 1 mm von einander. Zur Erzeugung des Funkens genügt ein Chromsäureelement mit kleinem Inductionsapparat, der ungefähr 3 bis 8 mm Funkenlänge zeigt. Ein zu kräftiger Inductionsstrom hat sich wegen zu leichten Uebertritts der Elektricität auf den Metalldeckel als ungeeignet erwiesen, zum Mindesten muss dann auch die Isolirung entsprechend verstärkt sein. Sollte trotzdem der Funke an den Polenden nicht überspringen, so liegt der Grund fast immer daran, dass der Apparat aus einem kalten in einen warmen Raum gebracht, und so durch niedergeschlagene Feuchtigkeit auf seiner Oberfläche leitend geworden ist, oder dass die Platinpolenden nach oftmaligem Gebrauch sich mit etwas Kohle beschlagen haben und dadurch schlecht leitend geworden sind. Im ersteren Fall genügt ein kurzer Aufenthalt des Apparates im warmen Zimmer, im letzteren ein Abreiben der Platinspitzen mit Schmirgelpapier oder mit der Feile, um die richtige Leitung wieder herzustellen. Ist der Strom zu schwach und nähert man die Polenden einander zu sehr, so kann auch der überspringende Funke so schwach sein, dass er zur Entzündung eines vorhandenen explosiven Gemisches nicht ausreicht, oder dasselbe doch erst nach längerer Wirkung entzündet. Beides ist nicht zu befürchten, wenn man die Polspitzen nach Vorschrift mindestens 1 mm von einander abstehen lässt. Die Bequemlichkeit in Handhabung

Fig. 46.



des Apparates wird sehr gefördert durch Anbringung eines Stromunterbrechers, bei welchem durch einfachen Druck die Verbindung hergestellt und der Funke zum Ueberspringen gebracht wird.

Bei Ausführung einer Probe füllt man Behälter *D* genau bis zur Marke mit dem zu prüfenden Petroleum, setzt ihn in das Glasgefäss *CC*, in welchem sich soviel Wasser befindet (zweckmässigerweise ist hierfür am Glas eine Marke angebracht), dass nach dem Einsetzen von *D* das Niveau bis circa 1 cm unter den Rand sich hebt und *D* also fast vollständig in Wasser eingetaucht ist. Das Ganze wird dann noch auf Wasserbad *A* gestellt und mittelst Spirituslämpchen erwärmt. Die Temperatur des Petroleums steigt hier sehr langsam und es ist von beinahe gar keinem Einfluss, ob das Flämmchen etwas mehr oder weniger stark brennt, da bei dem doppelten Wasserbad ja unter allen Umständen nur eine sehr allmälige Erwärmung stattfinden kann. Letzteres lässt sich daran erkennen, dass äusseres und inneres Thermometer immer nur um höchstens 5° differiren. Von etwa 20° ab lässt man von Grad zu Grad den Funken jedesmal ½ bis 1 Secunde lang überspringen und beobachtet diejenige Temperatur, bei welcher durch die eintretende Explosion die beiden Klappen *ss* in die Höhe geschleudert werden, ein Punkt, der sich bei diesem Apparat ganz besonders sicher beobachten lässt. Nach jedesmaligem Ueberspringen des Funkens wird der Rührer einigemal mit der Vorsicht umgedreht, dass nicht durch zu heftige Bewegung die Polenden mit Petroleum bespritzt werden. Auch beim Einsetzen des Petroleumbehälters in das Wasserbad ist hierauf Rücksicht zu nehmen. Soll der Apparat mehrmals hinter einander gebraucht werden, so hat man nur nöthig, das Glaswasserbad *CC* mit frischem Wasser zu füllen; es hat sich bei dahingehenden Versuchen gezeigt, dass die Richtigkeit der Resultate nicht beeinträchtigt wird, wenn man das warme Wasser in *A* lässt. Gerade wie beim Saybolt-Tester ermöglicht es die leichte und bequeme Handhabung des Apparates auch hier, mehrere Proben neben einander zu überwachen und ebenso lassen sich unter Anbringung der nöthigen Verbindungs- und Unterbrechungsvorrichtungen mittelst eines Inductionsapparates die Funken für mehrere und zu gleicher Zeit functionirende Apparate erzeugen. Zur bequemen Erzeugung des Funkens kann man sich des weiter oben (S. 150, Fig. 38) beschriebenen Apparates, oder einer beliebigen anderen einfacheren Vorrichtung bedienen. Der beschriebene Apparat entspricht in genügender Weise den früher erwähnten Voraussetzungen: die Bedingungen der Bildung und Entzündung der entflammbaren Dämpfe sind sehr constant; durch Anwendung des doppelten Wasserbades und des Rührers erzielt man eine langsame und an allen Stellen gleichmässige Erwärmung, die möglichst unabhängig von der Grösse der Heizflamme ist. Man hat ferner immer gleiche Grösse, Intensität und Entfernung des Zündungsmittels und in Folge des nur kurze Zeit währenden Ueberspringens keinerlei nennenswerthe Dampf-

bildung durch dasselbe. Endlich ist der Ausschluss der störenden Luftbewegung und die möglichste Anpassung an die in praxi obwaltenden Verhältnisse durch einen Abschluss erreicht, der hier weder durch eine momentan einzubringende, noch eine continuirlich brennende Flamme eine Störung erleidet, wie dies bei sehr vielen in Vorschlag gebrachten Apparaten der Fall ist.

Victor Meyer's Methode zur Bestimmung der Entflammungstemperatur. Meyer bezeichnet als die wahre oder absolute Entflammungstemperatur des Petroleums diejenige, bei welcher sich eine mit dem Petroleum geschüttelte Luftmenge durch Einführung einer kleinen Flamme entzünden lässt. Zur Ermittelung des Flashingpunktes bringt man in einen Glascylinder von circa 300 ccm Capacität circa 40 ccm des zu untersuchenden Oeles (nach Versuchen von Hörler sind die Resultate von der Grösse des Cylinders und der Menge des angewandten Oeles unabhängig) und verschliesst die Mündung mit einem doppelt durchborten Kork. Durch die Durchbohrungen gehen zwei Thermometer, das eine bis nahezu auf den Boden des Gefässes, das andere nur einige Centimeter unter den Kork. Diesen Cylinder stellt man bis zu seinem oberen Rand in warmes Wasser. Sobald das Oel und die darüber befindliche Luft die Temperatur, auf welche ersteres geprüft werden soll, angenommen haben, nimmt man den Cylinder aus dem Wasser, schüttelt heftig um, lässt stehen bis die Schaumbläschen verschwunden sind, öffnet, führt eine kleine aus einer zugespitzten Glasröhre brennende Gasflamme ein und beobachtet, ob die Dämpfe sich entzünden oder nicht. Im letzteren Falle wird der Versuch wiederholt und zwar von Grad zu Grad so oft, bis gerade die Entflammung eintritt. Hörler bringt ein etwas abweichendes Verfahren zur Feststellung des Entflammungspunktes zur Anwendung. Er mischt, nachdem die erste Entzündung eingetreten ist, dem warmen Wasser etwas kaltes bei, lässt den Petroleumbehälter offen etwas abkühlen und wiederholt bei etwas niedrigerer Temperatur den gleichen Versuch. Hiermit wird so lange fortgefahren, bis man an die Grenze kommt, bei der gerade keine Entflammung mehr bemerkbar ist. Es ist bei Gebrauch dieser Methode nothwendig, nach dem Umschütteln jedesmal mindestens eine Minute ruhig stehen zu lassen (Stehenlassen nur bis gerade die Schaumbläschen des Oeles verschwunden sind, genügt nach Versuchen, die in des Ref. Laboratorium angestellt sind, nicht) und dann erst das Flämmchen einzuführen, da sonst, offenbar durch den in dem Gasgemisch suspendirten, beim Schütteln entstandenen Flüssigkeitsstaub, der dann durch die eingeführte Flamme verdampft, die Resultate zu niedrig ausfallen. Auch Grösse und Intensität der Entzündungsflamme beeinflussen in bemerkbarer Weise das Resultat. Ein stärkeres Flämmchen giebt einen niedrigeren Entflammungspunkt als ein nur ganz schwaches. Es ist deshalb nothwendig, bei vergleichenden Versuchen immer eine Zündungsflamme von gleicher Grösse und Intensität zu verwenden.

Apparat von Haass (zu beziehen durch Mechaniker Nolten, Karlsruhe i. B.). Derselbe beruht auf dem Victor Meyer'schen Princip des Schüttelns unter Benutzung der bei dem Apparat von Engler angewendeten (S. 158) Methode des Entzündens der Dämpfe in einem mittelst Klappendeckel abgeschlossenen Glasgefässe durch den elektrischen Funken. Dadurch dass dabei ein in Bezug auf Grösse und Intensität möglichst gleichbleibendes Zündungsflämmchen zur Anwendung kommt, sind die Schwankungen in den Resultaten vermieden, welche, wie oben erwähnt, durch Anwendung verschiedener Zündungsmittel bedingt sind. In Fig. 47 und 48 ist der Apparat ($^1/_2$ natürl. Grösse) abgebildet. An einem Glascylinder mit Fuss sitzt oben die Messingfassung *ff* und an dieser, mittelst Scharnier befestigt, der hermetisch schliessende Klappendeckel *d*; ausserdem ist die Fassung *f* zum bequemen Ausgiessen des Oeles mit Schnauze *e* versehen und trägt endlich noch die Messinghülse *h*, in welcher das Thermometer im Innern des Glascylinders so befestigt ist, dass es in einem Abstand von circa $^1/_2$ cm von der Wandung frei hinabragt. Bei *mm* sind die Polenden in Form von Platindrähten in Messingfassungen eingeschraubt; sie wenden sich, damit das Oel von denselben abläuft, nach Eintritt in den Glascylinder nach oben und endigen in 1 mm Entfernung von einander. Ausserhalb stehen die Platindrähte in leitender Verbindung mit den Kupferdrähten *KK*, welche in Bohrungen den Glasfuss durchdringen und an ihrem unteren Ende mit den Messingplättchen *nn* in Verbindung stehen. Cylindermantel *SS* aus Glas hat den Zweck, zwischen beiden Cylindern eine Luftschicht zu bilden, die auch nach dem Herausnehmen des ganzen Apparates aus einem zur Erwärmung dienenden Luftbad die Temperatur des Petroleums noch einige Zeit constant erhält. Auch dieser Schutzcylinder ist oben mit einer Fassung versehen, deren Einrichtung aus Fig. 48, in welcher der Apparat von oben abgebildet ist, hervorgeht. Es sind *rrr* drei mit Knöpfen versehene Stifte, welche als Führung für die mit entsprechenden Schlitzen versehene drehbare Scheibe dienen. Dreht man die Scheibe nach der einen Richtung, so werden (wie aus der Fig. 48 leicht ersichtlich) die drei Knacken derart vorgeschoben, dass sie als Träger für den inneren Cylinder dienen, während sie sich bei Drehung nach entgegengesetzter Richtung zurücklegen

Fig. 47.

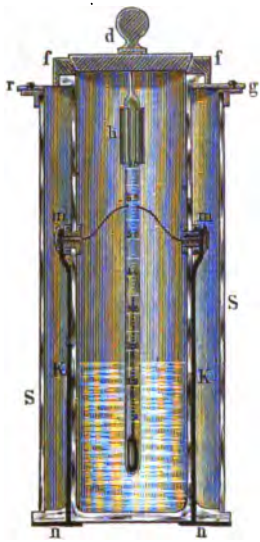
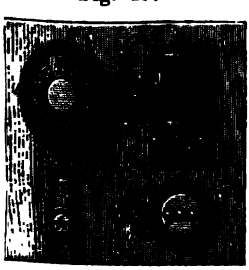


Fig. 48.

und das Abnehmen des Mantels von dem inneren Cylinder ermöglichen. Zur Erwärmung des Apparates dient ein kupfernes Luftbad, welches zur Verhütung von Wärmestrahlung mit einer Thonplatte bedeckt ist und mittelst Spirituslampe erwärmt wird. Ueber der Thonplatte ist ein, an beiden Enden offener, 8 bis 9 cm weiter und 18 cm hoher Glascylinder in messingenem Gestell derart befestigt, dass er mittelst Klemmschraube höher oder tiefer gestellt werden kann, so dass, entsprechend dem unten frei bleibenden Schlitz, die warme Luft rascher oder langsamer durch den Cylinder strömt. Hängt man den Fig. 47 abgebildeten Apparat in diesen Glascylinder — derselbe ist für diesen Zweck mit einem durchbrochenen Einsatzring versehen —, so hat man es durch Verstellen desselben, sowie der Lampe unter dem Luftbad, vollkommen in der Hand, eine beliebig langsame Erwärmung des Oeles im inneren Cylinder zu bewirken. Ein im äusseren Glasmantel angebrachtes zweites Thermometer lässt auch hier die Temperatur beobachten.

Der Apparat zur Erzeugung des Funkens schliesst sich in seiner Einrichtung dem zuerst von Saybolt angewendeten an. Anstatt zweier Chromsäureelemente ist nur eines vorhanden, an Stelle des besonderen Stromunterbrechers ist die Zinkplatte nach Art einer Federwage zum momentanen Eintauchen in die Chromsäure eingerichtet. Nach jedem Druck wird das Zink durch die vorhandene Feder wieder aus der Flüssigkeit herausgehoben. Da ausserdem vor jedesmaligem Ueberspringen des Funkens der Apparat wegen des Schüttelns aus dem Digestor herausgehoben und dann in Verbindung mit den Polenden des Inductionsapparates gesetzt werden muss, was ein sehr oft wiederholtes Ein- und Ausschrauben der Poldrähte nothwendig machen würde, so endigen die Drähte des Inductionsapparates in Form von zwei in ein Brett eingelassenen Messingstreifen. Stellt man den Probecylinder derart auf diese Messingstreifen, dass die an dessen Fuss befindlichen Messingplättchen (*n n*, Fig. 47) mit denselben in Contact kommen, so ist die Leitung hergestellt und beim Eintauchen der Zinkplatte springt der Funken über. Aus der schematischen Darstellung in Fig. 49 ergiebt sich die complete Anordnung des Apparates sammt Hülfsvorrichtungen von oben gesehen. *A* ist der Fig. 47 abgebildete Prüfungsapparat, *B* das Luftbad, *E* das Chromsäureelement, *J* der Inductionsapparat, bei *M* sind die damit verbundenen und in das Brett eingelassenen Messingstreifen angedeutet.

Fig. 49.



Bei Ausführung der Probe füllt man den inneren Cylinder mit dem zu prüfenden Oel bis zu einer vorhandenen Marke an, setzt den Schutzmantel *SS* auf, hängt das Ganze in den Digestor (*B*, Fig. 49) und erwärmt so langsam, dass die beiden Thermometer nie mehr als 5° Differenz zeigen. Ist die Temperatur, bei der man prüfen will, erreicht,

so wird *A* wieder aus dem Digestor herausgenommen und unter festem Andrücken des Klappendeckels tüchtig geschüttelt. Durch festes Aufstellen des Cylinders lässt sich ein zwischen den Polspitzen event. hängen gebliebener Oeltropfen leicht beseitigen. Man stellt nun den Apparat auf die Elektrodenstreifen *M* so auf, dass die Leitung hergestellt ist, lässt zum Absetzen des Oelstaubes eine Minute ruhig stehen, notirt die Temperatur und lässt nun den Funken durch Niederdrücken des Knopfes an Element *E* eine Secunde lang übertreten. Findet dabei noch keine Entflammung unter Aufklappen des Deckels statt, so wird die Erwärmung wiederholt und damit von 1 zu 1° oder 2 zu 2° so lange fortgefahren, bis die Entzündung eintritt. Selbstverständlich muss man vor Wiederbenutzung des Apparates den Oelbehälter jedesmal vollständig abkühlen lassen.

Bestimmung der Leuchtkraft. Die Leuchtkraft des Petroleums wird wie diejenige der übrigen Leuchtmaterialien beurtheilt nach der Lichtintensität oder Lichtstärke einer durch das zu untersuchende Oel gespeisten Flamme, sowie nach der Menge des in einer bestimmten Zeit verbrannten Materials. Die Bestimmung der Lichtstärke geschieht in der üblichen Weise mittelst des Photometers[1]), die Menge des verbrannten Oeles durch Wägen der Versuchslampe vor und nach dem Versuch. Wichtig ist dabei, sich jeweils einer richtigen Lampe zu bedienen, denn die verschiedenen Sorten Petroleum brennen in ein und derselben Lampe nicht unter für sie gleich günstigen Bedingungen. Es ist bei genaueren Untersuchungen unter verschiedenen Lampen gerade diejenige durch Ausprobiren auszuwählen, die die günstigsten Resultate bezüglich der Lichtstärke des zu untersuchenden Oeles ergiebt, und es müssen deshalb für derartige Proben immer eine Anzahl Lampen verschiedener Construction zur Verfügung stehen. Da sehr viele photometrische Bestimmungen ohne genügende Variation der dabei verwendeten Probelampen ausgeführt worden sind, herrscht auch bezüglich der Angaben über die Lichtstärke verschiedener Petroleumsorten wenig Uebereinstimmung; jene Angaben schwanken im Allgemeinen zwischen dem 3- bis 12fachen einer Normalkerze.

Dazu kommt noch, dass nach neueren Untersuchungen (Biel) die Fähigkeit der einzelnen Oele, der Capillarattraction des Dochtes zu folgen, oder der sogenannte „Dochtaufzug", sehr verschieden ist. Petroleumsorten, welche grössere Mengen specifisch schwerer, im Docht nur träg aufsteigender Oele enthalten, nehmen deshalb an Lichtstärke auch sehr stark ab in dem Maasse, als das Niveau in der betreffenden Lampe sinkt. Um die Leuchtöle gerade auch in dieser sehr wichtigen Beziehung mit einander vergleichen zu können, bedient sich Biel einer Lampe, deren Oelbehälter aus einem graduirten, mit verschliessbarer seitlicher Oeffnung versehenen Cylinder besteht. Aus diesem Oelbehälter kann das Oel bis zu jeder beliebigen Niveauhöhe abgelassen werden, ohne die Lampe aus-

[1]) S. Cap. Leuchtgas, S. 98 ff.

löschen oder aus einander nehmen zu müssen. Als Brenner dient ein siebenflammiger Kosmosbrenner mit 15 mm breitem Docht; es kann aber selbstverständlich auch jeder andere Brenner benutzt werden. Auf diese Weise wurden mit verschiedenen amerikanischen und russischen Oelen die folgenden Resultate erhalten:

	Lichtstärke bei Niveauabstand von			
	6 cm	9 cm	12 cm	14 cm
Standardöl	7	3,35	1,36	0,8
Astralöl	7	4,5	3,0	1,36
Kaiseröl	7	6	3,0	1,36
Russische Kerosine . . .	7	6,25	4,45	3,7
	7	5,2	4	3
	7	5,7	3,2	1,65

Diese Zahlen beweisen zur Genüge, wie wichtig es ist, das Petroleum auch auf seinen „Aufzug" im Docht zu prüfen. Gerade in neuerer Zeit kommen von Amerika aus Leuchtöle, die Bradfordöle, in Vertrieb, welche einer sorgfältigen Controle in der angedeuteten Richtung gegenüber vielfach nicht stichhalten dürften. Auch die russischen Kerosine entsprechen im Durchschnitt nicht den günstigen Resultaten, die in obiger Zusammenstellung gegeben sind. Im Gegentheil, die amerikanischen besitzen im Allgemeinen die Fähigkeit im Docht aufzusteigen in höherem Grad als die russischen, und es ist für letztere deshalb auch empfohlen worden, den Petroleumbehälter der Lampen halb mit Wasser zu füllen, um den Abstand der Flamme vom Oelspiegel zu verringern und so das Aufsteigen zu unterstützen.

Uebersicht. **Petroleumäther, Cymogen, Gasolin, Neolin, Rhigolen, Benzin** etc., die leichtsiedenden Theile des Rohpetroleums. Sie werden auf Siedepunkt und specifisches Gewicht nach gewöhnlichen Methoden geprüft. Maassgebend sind dabei die Temperaturen und specifischen Gewichte des Grossbetriebs bei Gewinnung der Oele. Nach Häussermann wird dabei in folgende Fractionen getrennt: Petroleumäther oder Cymogen (Siedepunkt 40 bis 70°, specif. Gew. 0,64 bis 0,66), Gasolin, auch Neolin, Rhigolen, Canadol genannt (Siedepunkt 65 bis 90°, specif. Gew. 0,67), Petroleumbenzin, meist mit Benzin, auch Benzolin bezeichnet (Siedepunkt 90 bis 110°, specif. Gew. 0,69 bis 0,71), Putzöl oder Terpentinölsurrogat, der Destillationsrückstand (beginnt mit 120° zu sieden, specif. Gew. 0,75). In Galizien gewinnt man meist nur Petroleumäther oder Keroselen (Siedepunkt 42°, specif. Gew. 0,640

bis 0,650) und Petroleumsprit (Siedepunkt 120°, specif. Gew. 0,700 bis 0,745). Bei auszuführenden Proben ist jedoch zu berücksichtigen, dass in jeder Einzelfraction immer auch noch bemerkenswerthe Mengen leichter und schwerer siedender Theile enthalten sind, dass also die Oele innerhalb weiterer Temperaturgrenzen sieden, als den Temperaturen entspricht, bei welchen sie aufgefangen wurden.

Unterscheidung von Petroleumbenzin von Steinkohlentheerbenzin resp. *der leichten Oele aus Rohnaphta von den leichten Steinkohlentheerölen.*

Dazu dienen nebst dem Geruch die folgenden Unterscheidungsmerkmale: 1. Siedepunkt. Das Petroleumbenzin beginnt bei 54 bis 60°, das Steinkohlenbenzin bei 80° zu sieden. 2. Das specifische Gewicht des Petroleumbenzins schwankt bei 15° zwischen 0,69 bis 0,72, das des Steinkohlenbenzins zwischen 0,865 bis 0,880. 3. Asphalt, Kohlentheerpech, auch Carbolsäure sind in Petroleumbenzin unlöslich, im Steinkohlenbenzin leicht löslich. 4. Jod löst sich in ersterem mit himbeerrother, in letzterem mit purpurrother Farbe, ähnlich einer Chamäleonlösung. 5. Absoluter Alkohol löst nur die Hälfte, Methylalkohol (specif. Gew. = 0,828) nur $^1/_4$ bis $^1/_5$ seines Volums an Petroleumbenzin, während Steinkohlenbenzin sich in allen Verhältnissen mit absolutem Alkohol, zu gleichen Theilen mit Methylalkohol vermischt. 6. 4 Vol. Salpetersäure (specif. Gew. 1,45) mit Petroleumbenzin erwärmt färben sich braun, das Oel jedoch wird nur wenig angegriffen und bildet eine obere Schicht, während das Steinkohlenbenzin unter gleichen Umständen unter starker Erwärmung und Bildung einer dunkelbraunen Farbe sich mit der Salpetersäure völlig mischt. Nur ein Theil des gebildeten Productes (Nitrobenzol) kann sich als besondere Schicht oben abscheiden (Alfred Allen).

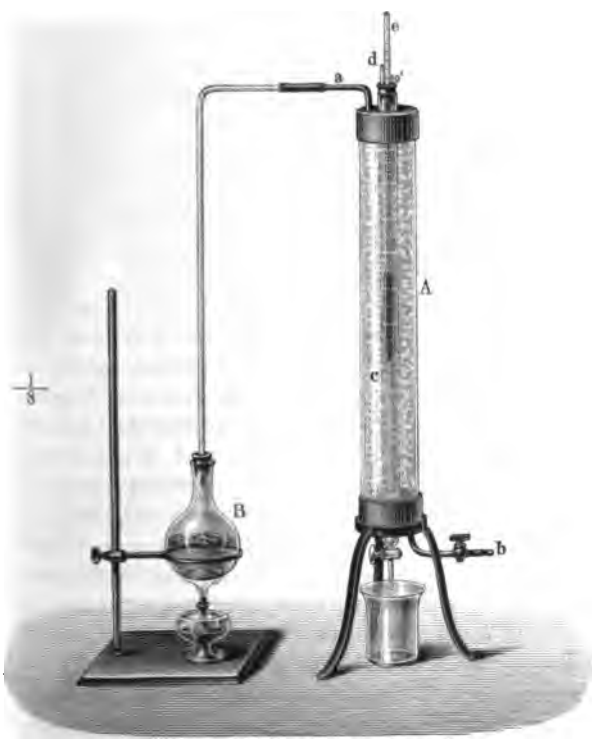
Maschinenschmieröl (Lubricating-Oils). Wie schon weiter oben erwähnt worden ist, bilden die schwersiedenden Theile des Petroleums nach genügender Präparation vorzügliche Schmiermittel, deren Verwendung in neuerer Zeit immer grössere Dimensionen annimmt und die unter den verschiedenartigsten Benennungen (Vulcan-, Star-, Globe-, Eclipse-, Spindel-, Opal-, Cylinder-, Möhring's Cylinderöl, Valvoline, Oleonaphta etc.) gehandelt werden. Sehr häufig werden jedoch auch mineralische Schmieröle vertrieben, die in Folge ungenügender Reinigung und durch Zusatz von werthlosen Abfallstoffen anderer Art nicht allein geringen Schmierwerth besitzen, sondern geradezu schädlich wirken; eine sorgfältige Prüfung dieser Oele vor ihrer Verwendung ist deshalb dringend geboten. Die Bedingungen der Brauchbarkeit sind etwa folgende: das Oel muss das nöthige specifische Gewicht und die nöthige Consistenz besitzen, darf keine zu leicht

flüchtigen Stoffe, aber auch keine erheblichen Mengen in der Kälte erstarrender Kohlenwasserstoffe enthalten, es muss frei sein von harzigen Substanzen, von unorganischen und organischen Säuren, von Kreosot und Carbolsäure, von ungelösten suspendirten Theilen sowie schleimigen Beimischungen, und darf weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur sauer werden oder Harze bilden. Demgemäss hat man mit einem solchen Mineralöl die folgenden Proben auszuführen:

1. Bestimmung des specifischen Gewichts. Diese geschieht mittelst gewöhnlichen oder Beaumé-Aräometers meist bei 15° C. Die Dichten der amerikanischen Oele schwanken im Allgemeinen zwischen 0,865 bis 0,915, die der russischen zwischen 0,890 bis 0,920°, doch kommen auch noch entschieden schwerere Marken (bis 0,960) im Handel vor.

2. Prüfung auf Consistenz oder Dickflüssigkeit. Für diese empfehlen Vogel, Colemann u. a. die Anwendung des Fig. 50 abgebildeten Apparates. *A* ist ein Glascylinder, mit Boden und Deckel aus Messingblech. In dem Deckel ist das knieförmige Messingröhrchen *a*, in dem Boden das mit Hahn versehene Messingröhrchen *b* eingelöthet. In der Achse von *A* steht die 100 ccm fassende Bürette *c* mit Glasabflusshahn, oben mit doppelt durchbohrtem Kork. Durch die eine Durchbohrung geht das Röhrchen *d* für Zuführung der Luft, durch die andere das Thermometer *e*, welches am besten so eingerichtet ist, dass die Grade über 50° über dem Korke abzulesen sind. Aus der Kochflasche *B*, in welcher Wasser kochend

Fig. 50.



erhalten wird, führt man Wasserdampf durch Rohr *a* in den äusseren Cylinder, um das Oel zu erwärmen; durch *b* zieht der überschüssige Dampf mit dem Condensationswasser ab.

Es wird nun bestimmt, welche Zeiten gleiche Mengen verschiedener Oele bei einer Temperatur von 50° brauchen, um bei geöffnetem Hahn abzufliessen. Die dazu erforderliche Zeit steht im directen Verhältniss zur Consistenz des Oeles, d. h. je consistenter das letztere ist, desto längere Zeit wird das Oel zum Abfluss brauchen. Dabei lässt man, wenn die richtige Temperatur erreicht ist, das Oel von Marke 100 ccm bis Marke 0 ccm abfliessen und notirt zu Anfang und zu Ende den Stand der Secundenuhr. Selbstverständlich muss der Kork mit dem Thermometer immer genau gleich weit eingedrückt sein, da anderenfalls ungleiche Mengen des Oeles durch das Thermometer verdrängt werden.

Fig. 51.

Der Vergleich der Consistenz eines neuen Oeles mit derjenigen eines bekannten bietet hinreichend Anhaltspunkte zur Beurtheilung jener Eigenschaft.

Da in dem beschriebenen Apparat die Ausflussspitze nur die Temperatur des betreffenden Raumes, nicht die des Oeles annimmt, hat F. Fischer denselben derart verbessert, dass er die Ausflussspitze ebenfalls in das erwärmte Gefäss verlegte. In Fig. 51 ist der Apparat abgebildet ($^1/_3$ natürl. Grösse). Kupfercylinder *A* dient zur Aufnahme des Oeles, *BB* zur Aufnahme des zur Erwärmung dienenden kalten oder warmen Wassers. Das Ausflussrohr *a* besteht aus einem 1,2 mm weiten und 5 mm langen Platinröhrchen, welches von einem dickeren Kupferrohr eingeschlossen ist; oben und unten ist es conisch erweitert und kann mittelst des kleinen Kegels *b* und des Stieles *c* geschlossen werden. Die Führung des Stieles ist durch drei Arme *d* an Gefäss *A*, dieses auf gleiche Weise durch Arme *e* am Gefäss *BB* befestigt. Zur Ausführung der Probe füllt man *A* bis zu einer Marke mit 65 ccm Oel, Gefäss *B* mit Wasser und erwärmt dies so lange, bis das Oel unter Umrühren mit dem Thermometer genau die gewünschte Temperatur angenommen hat. Man stellt ein enghalsiges Fläschchen von 50 ccm Inhalt unter, hebt den Kegel und bestimmt die Zeit, innerhalb welcher 50 ccm Oel auslaufen.

3. Prüfung auf die Anwesenheit leicht flüchtiger Stoffe. Diese Probe kommt am einfachsten in der Weise zur Ausführung, dass man das in einem kleinen Bechergläschen befindliche Oel auf dem Paraffin- oder Oelbade ganz allmälig erwärmt und diejenige Temperatur mittelst eines in das Oel eingesenkten Thermometers ermittelt, bei welcher durch ein zugeführtes Flämmchen die Oeldämpfe entzündet werden können. Statt des Bechergläschens mit Paraffinbad bedient sich Brenken eines Porcellantiegels von 4,7 cm Tiefe und 6,4 cm innerem Durchmesser, den er bis auf 1,2 cm vom Rande mit dem Oel füllt und auf dem Sandbade erhitzt, bis entzündbare Dämpfe entstehen. Bei jedesmaliger Zuführung des Flämmchens wird der Tiegel vom Sandbad weggenommen.

Ein Lubricating-Oil darf bei dieser Probe unter 150° keine entzündlichen Dämpfe abgeben. Die Entflammungstemperatur liegt bei guten amerikanischen Oelen zwischen 200 und 300°.

4. Abkühlungsprobe. Diese wird ausgeführt, um zu bestimmen, ob das Oel bei gewissen niedrigen Temperaturgraden feste Kohlenwasserstoffe ausscheidet oder gar völlig erstarrt. Man bringt dabei das zu untersuchende Oel in ein Reagenzgläschen, umgiebt mit einer Kältemischung und lässt mehrere Stunden bei der Temperatur, bei der man die Beobachtung anstellen will, ruhig stehen. Die Temperatur wird mittelst eines in das Oel eingesenkten Thermometers ermittelt. Gute Lubricating-Oils sind bei 0° noch dünnflüssig, nehmen erst zwischen — 2 und — 10° die Consistenz einer dicken Salbe an und erstarren zwischen — 6 bis — 30°, die meisten bei — 10 bis — 12°. Besonders niedrige Erstarrungstemperatur zeigen die russischen Schmieröle (Albrecht).

5. Prüfung auf Harzgehalt. Ein Tropfen des zu untersuchenden Oeles wird bei 100 bis 110° verdunstet; darf dabei gar keinen oder doch nur einen unbedeutenden, immer noch öligen Rückstand hinterlassen. Man bedient sich zu diesem Versuch einer dicken Glasplatte, in welche mittelst der Sandblasemaschine Näpfchen von circa 5 mm Durchmesser und 1 mm Tiefe eingeätzt sind. In eines dieser Näpfchen bringt man einen Tropfen des Oeles und erwärmt dann während 3 bis 4 Tagen im Luftbade. Harzhaltige Producte hinterlassen dabei einen consistenten, in der Kälte festen Rückstand. Auch bei der weiter unten beschriebenen Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure giebt sich ein Harzgehalt durch Bräunung, mitunter durch Schwärzung der Säure zu erkennen.

Gewisse Oele, so insbesondere gereinigtes Harzöl, enthalten zwar in raffinirtem Zustand kein fertig gebildetes Harz, besitzen aber die sehr nachtheilige Eigenschaft, in der Wärme mit dem Sauerstoff der Luft Harz zu bilden. Auf diese harzbildende Eigenschaft lässt sich in der Weise prüfen, dass man einige Tropfen des Oeles auf einer Glas-

platte bei mässig warmer Zimmertemperatur langsam herabfliessen lässt und beobachtet, ob das Oel nach Verlauf einiger Monate einen harzigen Rückstand hinterlässt. Nasmith hat für diesen Zweck einen besonderen Apparat construirt. Derselbe besteht aus einer 1,8 m langen, 12 cm breiten Eisenplatte, auf welcher der Länge nach sechs parallel laufende, circa 3 mm tiefe halbrunde Rinnen ausgehobelt sind. An dem einen Ende der Platte sind zwei Stellschrauben befestigt, durch die man die Platte mit 1,5 bis 3 cm Neigung aufstellen kann; ausserdem ist in der Längsrichtung eine Theilung angebracht. In das obere Ende der Rinnen lässt man die zu untersuchenden Proben in gleicher Menge und zu gleicher Zeit einfliessen und beobachtet die Zeit, welche verstreicht, bis die Oele zu fliessen aufhören. Diese Zeit bildet den Maassstab für Beurtheilung der harzbildenden Eigenschaft. Die anfängliche Schnelligkeit des herabfliessenden Oeles bildet ausserdem einen Anhaltspunkt für Beurtheilung der Consistenz. — Die Eigenschaft eines Oeles zu verharzen zeigt sich ausserdem auch noch bei der Prüfung desselben auf seine Schmierfähigkeit mittelst eines der üblichen Apparate. Nach mehrstündigem Lauf wird das Oel, wenn es jene Eigenschaft besitzt, auf der betreffenden Achse zähe.

6. Prüfung auf anorganische und organische Säuren. Das Oel wird anhaltend mit heissem Wasser geschüttelt, die wässerige Schicht nach Scheidung derselben von der Oelschicht mit Lackmuspapier und Bariumchloridlösung geprüft. Mineralsäuren geben sich dabei durch Röthung des Lackmuspapiers zu erkennen, während eine weisse Trübung bei Zusatz der Bariumchloridlösung die Anwesenheit der Schwefelsäure erweist. Letztere Säure ist in den schweren Schmierölen manchmal noch von der Reinigung her enthalten.

Die Prüfung auf organische Säuren kann im Allgemeinen nach den Methoden geschehen, die bei Prüfung der fetten Oele auf jene Säuren im Gebrauch sind. Da die schweren Mineralöle die Tendenz sauer zu werden fast gar nicht besitzen, ist ein Gehalt an solchen organischen Säuren nur ganz ausnahmsweise zu befürchten.

7. Prüfung auf Kreosot, Carbolsäure und verwandte Substanzen. Diese geschieht nach den im Capitel „Paraffin und Braunkohlentheeröle“ beschriebenen Methoden. Brenken führt speciell bei Schmierölen die Reaction mit Natronlauge in folgender Weise aus. In ein graduirtes Reagirröhrchen füllt man circa 5 ccm Natronlauge von 1,4 specif. Gew., giebt 10 ccm Oel hinzu, schüttelt stark, setzt das Röhrchen in ein Wasserbad und erhitzt. Nach einigen Minuten, jedenfalls aber beim Sieden des Wassers muss die ganze Menge der zugesetzten Natronlauge sich klar wieder abscheiden. Die heisse Flüssigkeit wird nun ein zweites Mal geschüttelt und im Wasserbad wieder ruhig stehen gelassen, worauf sich die Natronlauge wie das erste Mal klar und ohne Volumverminderung abscheiden muss. Die Reaction

gelingt nur gut, wenn das Proberöhrchen mit keiner Spur von fettiger Substanz behaftet ist. Findet man hierbei Kreosot, Carbolsäure oder verwandte Substanzen, so sind dieselben entweder in Folge nicht genügender Reinigung noch beigemischt oder aber absichtlich, manchmal in Form ungelaugter Theeröle, zugesetzt (die Nachweisung der letzteren siehe sub 9).

8. Prüfung mit Schwefelsäure. Diese wird nach Brenken in der gleichen Weise durchgeführt, wie dies für die Natronlauge beschrieben worden ist. Man bringt in das graduirte Röhrchen 10 ccm Oel und 10 ccm Schwefelsäure von 1,53 specif. Gew., schüttelt um, erwärmt im Wasserbad u. s. f. Die Schwefelsäure darf sich dabei nur hellgelb, nicht aber braun oder schwarz färben. Eintretende Bräunung oder gar Schwärzung deutet auf mangelhafte Raffination oder aber auf zugesetzte Theeröle. Die Anwesenheit der letzteren erkennt man durch folgende Prüfung:

9. Behandlung mit Salpetersäure von 1,45 specif. Gew. Tritt dabei eine starke Temperaturerhöhung ein, so ist die Anwesenheit von Theerölen zu vermuthen. Da sich die Grösse des anzuwendenden Apparates nach der Stärke der eintretenden Reaction richtet, so wird zuerst eine Vorprüfung in kleinem Maassstab ausgeführt. Tritt dabei keine heftige Reaction ein, so füllt man in ein graduirtes Röhrchen von 20 ccm Capacität 7,5 ccm Oel und bringt dasselbe auf 15°. Man giesst dazu 7,5 ccm Salpetersäure von derselben Temperatur (15°), schliesst mittelst eines mit Thermometer versehenen Korkstopfens und schüttelt stark um. Zur leichteren Ablesung bedient sich Brenken eines Thermometers, dessen Quecksilbergefäss 15 cm vom Nullpunkt entfernt ist. Sollte dagegen die Vorprüfung eine stärkere Reaction ergeben, so wird statt des Röhrchens ein grösseres Gläschen angewendet, der Korkstopfen wird doppelt durchbohrt und in die zweite Durchbohrung ein offenes Glasröhrchen eingesetzt, das man beim Schütteln mit dem Finger abschliesst (Brenken). Unausgelaugte Theeröle lassen sich in Folge ihres Gehaltes an Carbolsäure und verwandten Stoffen schon bei der Behandlung mit Natronlauge (siehe sub 7) erkennen.

10. Die Bestimmung der ungelösten Bestandtheile, die häufig in dem Oel suspendirt sind, geschieht durch Vermischen von 10 ccm des Oeles mit 10 ccm Aether, Filtriren durch ein gewogenes Filter, Auswaschen mit Aether und Wägen des Rückstandes (Brenken).

11. Die Anwesenheit schleimiger Stoffe giebt sich beim Schütteln mit Wasser zu erkennen, welch letzteres sich dabei weisslich getrübt abscheidet und selbst beim Filtriren durch schwedisches Papier trüb bleibt. Die trübenden Theile scheiden sich nach längerem Stehen als schleimige Masse am Boden ab (Brenken).

12. Prüfung auf Schmierfähigkeit. Diese Prüfung sollte mit einem jeden Lubricatingöl vor seiner Verwendung zu Schmierzwecken zur Ausführung kommen, denn nur sie allein giebt einen richtigen Anhaltspunkt für die Brauchbarkeit eines Schmieröls. Die so häufigen Anpreisungen neuerer Mineralschmieröle unter Bezug auf damit ausgeführte chemische Analysen sagen für sich allein noch gar nichts; denn ein Lubricatingöl kann sich in chemischer Beziehung als völlig tadellos erweisen, ohne dabei den Anforderungen eines brauchbaren Schmieröls bezüglich seiner Schmierfähigkeit, seines Verhaltens auf der Achse, zu entsprechen. In dieser Beziehung geben nur die directen Versuche auf Schmierfähigkeit mittelst eigens construirter unter Capitel „Schmiermaterialien“ [1]) beschriebener Apparate sichere Anhaltspunkte.

Bestimmung fetter Oele in Mineralölen. Häufig werden schwere Mineralöle mit fetten Oelen zur Herstellung von Maschinen-Schmierölen gemischt. Die Vulcanöle z. B. erhielten früher meist einen Zusatz von einigen Procenten Rüböl, und umgekehrt wird das Rüböl nicht selten durch Zusatz von Mineralöl denaturirt. Zur Bestimmung des fetten Oeles im Mineralöl und umgekehrt bedient man sich am besten der Thomson'schen Methode.

Das Oelgemisch wird mit Aetznatron gekocht, die gekochte Masse zum Abstumpfen des Natriumhydroxyds mit Mononatriumcarbonat (doppelt kohlensaurem Natrium) versetzt, mit Sand gemischt und erhitzt. Das restirende Mineralöl wird mit Petroleumäther, der unter 88° siedet, oder mit Methylalkohol extrahirt. Man filtrirt ab und erhält durch Abdestilliren der Löseflüssigkeit das Mineralöl als Rückstand, welcher gewogen wird. Aus der Differenz findet man das durch die Verseifung entfernte fette Oel.

Prüfung der schweren Oele auf Paraffingehalt. Die schwersiedenden Rückstände der amerikanischen Petroleumraffinerien bilden in neuerer Zeit das wichtige Rohmaterial einer Paraffingewinnung, die sich hauptsächlich in England eingerichtet hat. Auch die galizischen Oele sind theilweise reich an Paraffin, während die russischen fast gar keine dieser festen Kohlenwasserstoffe enthalten. Die Probe auf Paraffingehalt wird in gleicher Weise ausgeführt, wie dies weiter oben bei Prüfung des Rohöls auf Paraffin schon beschrieben worden ist.

Die Brauchbarkeit der schweren Oele zur Leuchtgasbereitung. Diese wird durch eine trockne Destillation im Kleinen ermittelt. Menge und Beschaffenheit des gebildeten Gases werden nach den üblichen Methoden bestimmt. Namentlich mit italienischen Oelen sind neuerdings ausführliche Versuche in dieser Richtung ausgeführt worden (Quadri, Mantelli und Besana); 1 kg Oel ergab dabei durchschnittlich zwischen 0,3 und 0,5 (äusserste Grenzen 0,264 bis 0,560) cbm eines hellbrennenden Gases.

[1]) Bd. II d. Buches.

VII.

Die Metalle.

1) Eisen.

Uebersicht. Der gesammte Eisenhüttenbetrieb zerfällt in die Darstellung des Roheisens (grauen, halbirten und weissen) und des schmiedbaren Eisens (Schweisseisens und Flusseisens; nach der Härtbarkeit unterschieden als Schmiedeeisen und Stahl). — Den Rohstoff für die gesammte Roheisendarstellung bilden die Eisenerze, Eisensauerstoffverbindungen mit oder ohne chemisch gebundenem Wasser, welche mit geeigneten „Zuschlägen" zur Bildung einer Schlacke von der geeigneten Schmelzbarkeit beschickt werden; das Material für die Darstellung schmiedbaren Eisens bilden entweder gleichfalls Erze oder in überwiegend zahlreicheren Fällen das aus diesen dargestellte Roheisen.

Nicht auf allen Eisenwerken wird bis jetzt die Betriebsführung durch regelmässig fortgesetzte chemische Untersuchungen der Rohstoffe und Betriebserzeugnisse unterstützt. Besonders auf kleineren Werken, wo die Kosten der Unterhaltung eines Laboratoriums empfindlicher sich geltend machen, fusst man häufig lediglich auf praktischen Erfahrungen und empirischen Versuchen. Trotzdem wird kein wissenschaftlich gebildeter Eisenhüttenmann die Nützlichkeit solcher Untersuchungen verkennen. Ganz besonders wichtig müssen sie für die vernunftgemässe Führung eines Hochofenbetriebes erscheinen, theils zur Erkennung des Charakters jeder zur Verfügung stehenden Erzsorte, theils zur stöchiometrischen Berechnung der Beschickung gemäss der verlangten Beschaffenheit des Roheisens, theils (besonders bei mangelhafter Beschaffenheit des Erzeugnisses) zur Ermittelung der Zusammensetzung der Schlacken (wodurch zugleich die Richtigkeit der erwähnten stöchiometrischen Berechnung geprüft wird) und des Roheisens; endlich, um den Verlauf des Hochofenprocesses und den Wärmeverbrauch bei demselben klarer, zuverlässiger beurtheilen zu können, durch zeitweilige Untersuchung der Gase. Aber auch für die Darstellung schmiedbaren Eisens, insbesondere für die neueren Zweige derselben, sind fortgesetzte chemische

Untersuchungen von unverkennbarem Nutzen, sei es zur einfachen Werthbestimmung eines Materials (Roheisens, Ferromangans, Erzes) oder Products, sei es zur wissenschaftlichen Aufklärung von Erscheinungen, wichtig für den Verlauf der Processe, über deren Ursachen der Praktiker ohne die Unterstützung der analytischen Chemie sich leicht irrigen Voraussetzungen hingiebt. Soll aber jenes Ziel erreicht werden, dass auch auf allen kleineren Werken die chemische Untersuchung an Stelle empirischer Beurtheilung trete, so muss der Eisenhüttenmann selbst, der Betriebsleiter oder ein Gehülfe desselben, im Stande sein, neben seinen übrigen Berufsgeschäften die Untersuchung vorzunehmen; und hierzu ist erforderlich, dass die von ihm zu benutzenden Methoden mit einfachen Apparaten und mit einer möglichst geringen Zahl käuflicher oder doch in einfacher Weise darzustellenden Reagentien ausführbar seien.

Rohstoff. Das Probenehmen. Bei einem Haufwerke von Erzen oder Zuschlägen zeigt das einzelne Stück oft erhebliche Abweichungen von der durchschnittlichen Zusammensetzung. Um daher eine richtige Durchschnittsprobe zu bekommen, zerkleinert man erst eine grössere Anzahl Stücke. Ist das Erz grobstückig und steht eine Zerkleinerungsmaschine (Pochwerk, Walzwerk, Steinbrecher) zur Verfügung, so lässt man am geeignetsten einige Hektoliter des Erzes, nachdem die Maschine mit dem Besen von dem noch anhaftenden Erzstaube gereinigt ist, auf Nussgrösse zerkleinern. Von dieser zerkleinerten Masse nimmt man mit einer Schaufel ungefähr 1 kg Erz heraus, zerstösst dasselbe in einem grossen, aus hartem Gusseisen oder besser aus Gussstahl gefertigten Mörser zu einem gröblichen Pulver, breitet dasselbe auf einer flachen Tafel kreisförmig aus, nimmt davon den vierten Theil in Form eines Quadranten heraus, zerkleinert dasselbe weiter, nimmt abermals ein Viertel davon u. s. f., bis schliesslich als Durchschnittsprobe ein kleiner Rest (20 bis 30 g) bleibt, welcher durch ein Sieb mit 25 Maschen auf 1 cm Länge hindurchgeht. Sollte bei diesem Sieben ein kleinerer Rückstand in gröberen Stücken nicht durch die Maschen hindurchgehen, so wird derselbe weiter zerkleinert und mit dem früher Durchgegangenen sorgfältig gemischt; denn häufig besteht dieser Rest aus Stückchen von anderer Zusammensetzung, als das zuerst Durchgegangene. War das Erz schon im feinstückigen Zustande angeliefert, so fällt die Zerkleinerung in der Maschine weg; man nimmt dann an verschiedenen Stellen des Haufens kleine Mengen (mindestens im Ganzen 1 kg, bei weniger feinstückigen Materialien entsprechend mehr) mit der Schaufel heraus und zerkleinert sie in der beschriebenen Weise.

Die gesiebte Probe wird zur vollständigen Austreibung des hygroskopischen Wassers bei 110 bis 120° getrocknet. Bei grossem Feuchtigkeitsgehalte empfiehlt sich schon eine vorläufige Trocknung der rohen Erzprobe auf der Decke eines Ofens oder dergleichen, ehe die Zerkleinerung vorgenommen wird.

Eisenerze. I. *Die trockne oder Schmelzprobe.* Seit Vervollkommnung der analytischen Methoden auf dem nassen Wege, ist die trockne Probe, welche früher eine wichtige Controle des Hochofenbetriebes bildete, selten geworden, sofern es sich nur um eine Beurtheilung einzelner Erzsorten handelt; wohl aber kann sie sich als recht nützlich erweisen, wenn eine stöchiometrisch berechnete Beschickung im Kleinen geprüft werden soll, bevor man daran geht, sie im Hochofen zu schmelzen.

Dieselbe beruht auf einem Schmelzen des Erzes im Tiegel mit Kohle, wobei das Eisen reducirt und als Regulus („König") zusammengeschmolzen wird, die übrigen festen Bestandtheile aber zu einer Schlacke sich vereinigen. Der Regulus enthält naturgemäss Kohlenstoff (bis 5 Proc.); gewöhnlich Silicium (meistens 0,5 bis 1,5 Proc., unter Umständen, welche die Siliciumreduction befördern, aber bis 10 Proc.); sehr häufig Mangan (Spuren bis 10 Proc., entsprechend dem Mangangehalte des Erzes); auch Kupfer, Kobalt, Nickel u. s. w. können darin vorkommen. Kurz, man erhält durch die Schmelzprobe thatsächlich Roheisen, und das Gewicht des Königs stellt nicht den reinen Eisengehalt der Probe, sondern das Ausbringen von Roheisen dar, kann also wohl geeignet sein, das Ausbringen im Hochofen zu controliren. Damit nun aber beim Schmelzen der Probe der König von der sich mit bildenden Schlacke sich rein sondere und insbesondere auch, damit nicht abnormale Mengen fremder Körper reducirt und von dem Könige aufgenommen werden, muss die Schlacke eine solche Zusammensetzung haben, dass sie die für die Temperatur des Probirofens erforderliche Schmelzbarkeit erhält und, so viel es angeht, in ihrer Zusammensetzung mit einer guten Hochofenschlacke möglichst übereinstimmt. Nun ist aber die Zusammensetzung der Gangart des Erzes selten allein im Stande, diese Bedingung zu erfüllen, und man beschickt deshalb die Probe mit entsprechend gewählten Zuschlägen. Da die constituirenden Bestandtheile einer Hochofenschlacke Kieselsäure, Kalk (beziehentlich Magnesia) und Thonerde sind und die quantitative Zusammensetzung derselben durchschnittlich sich derjenigen eines Bisilicats nähert, in welchem das Verhältniss des Thonerdegehalts zu dem Gehalte an sonstigen Basen nicht erheblich kleiner als $^1/_{12}$ und nicht erheblich grösser als $^1/_{25}$ zu sein pflegt, so wird es darauf ankommen, die Zuschläge für die Bildung einer solchen Schlacke möglichst entsprechend zu wählen. Man wird demnach dem Erze fast immer entweder Kalk oder Kieselsäure oder auch Kieselsäure und Thonerde zuzufügen haben und demnach, wie beim Betriebe im Grossen, als Zuschläge hauptsächlich Calciumcarbonat (Marmor, Kreide), Quarz oder Thon (Thonschiefer, Porcellanthon u. s. w.) verwenden. Ist nun (bei der Controle des Ausbringens einer schon länger benutzten und öfter probirten Erzsorte) ihr allgemeines Verhalten bereits bekannt, so benutzt man die durch die früheren Versuche als am geeignetsten befundenen Zuschläge; handelt es sich aber darum, ein neues Erz zu probiren, so muss die äussere Be-

schaffenheit dem Probirer als Richtschnur für die Wahl der Zuschläge dienen. Gewöhnlich schmilzt man in diesem Falle mehrere abweichend beschickte Proben, und der Ausfall derselben, insbesondere das Aeussere der erfolgenden Schlacken, giebt ein Mittel, auf empirischem Wege das Verhalten des Erzes kennen zu lernen. — Auch das Gewichtsverhältniss, nach welchem mehrere Erzsorten am geeignetsten gattirt und beschickt werden, um im Hochofen gemeinschaftlich verschmolzen zu werden, lässt sich entweder in solcher Weise empirisch ermitteln oder es kann wenigstens, wie schon angedeutet wurde, die Schmelzprobe als vorläufige Prüfung der Schmelzbarkeit einer auf stöchiometrischem Wege berechneten Hochofenbeschickung benutzt werden; und diese letztere Anwendung der Schmelzprobe dürfte in jetziger Zeit die häufigste sein.

Sieht man jedoch von letzterer Benutzung der Schmelzprobe ab, will man also nur auf sichere Weise das Roheisenausbringen ermitteln und allgemeine Schlussfolgerungen auf die Schmelzbarkeit des Erzes ziehen, so kann man mit Vortheil auch solche Zuschläge wählen, die zwar im Grossen keine Verwendung finden, beim Schmelzen im Tiegel aber die Entstehung einer leichtflüssigen Schlacke und somit das Gelingen der Probe befördern; hierher gehören Flussspath [1]), weisses eisen- und bleifreies Glas u. a. m.

Die in den Eisenhütten-Laboratorien üblichen Zuschläge sind demnach, sofern nur das Roheisenausbringen ermittelt werden soll, folgende:

---

[1]) Flussspath bildet sehr leichtflüssige Schlacken, befördert aber bei Gegenwart von Quarz in hohem Grade die Aufnahme von Silicium durch das Eisen, indem sich zunächst Kieselfluorcalcium bildet, welches an das flüssige Eisen seinen Siliciumgehalt abgiebt. Man kann sich den Vorgang folgendermaassen denken:

$$12\,CaFl_2 + 4\,SiO_2 = 4\,CaSiFl_6 + 8\,CaO$$
$$CaSiFl_6 + n\,Fe + SiO_2 + 2\,C = Fe_n\,Si + CaFl_2 + Fl_4Si + 2\,CO.$$

Daher ist ein Zusatz von Flussspath nicht selten die Ursache eines erheblich zu grossen Ausbringens bei der Probe und nur mit Vorsicht zu benutzen.

	Auf 1 Gewichtstheil Erz Gewichtstheile Zuschläge
a. Für reiche Erze mit nicht deutlich erkennbarer Gangart:	
1. Gaare, möglichst eisenfreie Hochofenschlacke	0,5
2. Gemisch aus gleichen Theilen weissen (eisen- und bleifreien) Glases und Calciumcarbonates (Kalkspath, Marmor, Kreide)	0,5
b. Für Erze mit erkennbar quarziger Gangart, sowie für eisenreiche Frisch- und Schweissschlacken bei gleichzeitiger Anwesenheit von Thonerde neben Kieselsäure:	
3. Gemisch aus 1 Thl. Glas mit 4 Thln. Calciumcarbonat	0,5 bis 0,7
bei thonerdefreien Erzen:	
4. Gemisch aus 1 Thl. Thon mit 2 Thln. Calciumcarbonat	0,5 bis 0,7
c. Für Erze mit vorwiegendem Thongehalte [1]) (Thoneisensteine):	
5. Calciumcarbonat	0,25 bis 0,4
6. (bei geringerem Kieselsäuregehalte) Gemisch aus 1 Thl. Glas und 2 Thln. Calciumcarbonat	0,4 bis 0,6
d. Für Erze mit kalkiger Gangart (durch das Aufbrausen beim Befeuchten mit Säuren erkennbar):	
7. Gemisch aus 1 Thl. eisenfreiem Thon mit 2 Thln. Quarz	0,3 bis 0,5

Ist die Beschaffenheit des Erzes sehr zweifelhaft und nur die Abwesenheit kalkiger Gangart mit Sicherheit nachgewiesen, so setzt man den Zuschlägen Nr. 1 bis 6 wohl etwas Flussspath (ca. $^1/_4$ des Gemenges) zu, wodurch in fast allen Fällen die Schmelzung erleichtert wird.

Geräthe zur Durchführung der Schmelzprobe. Hierzu sind erforderlich:

[1]) Der Ausdruck „Tho" setzt bekanntlich die Gegenwart von Kieselsäure neben Thonerde voraus.

1. *Ein Tiegelschmelzofen.* Am geeignetsten ist ein Schachtofen mit natürlichem Luftzuge. Fig. 52 und 53 stellen den im Eisenhütten-Laboratorium der Freiberger Bergakademie für diesen Zweck mit gutem Erfolge benutzten Ofen dar. Der Schachtquerschnitt hat quadratische Form mit 350 mm Seitenlänge, Schachthöhe von Oberkante des Rostes bis Unterkante des Fuchses 350 mm, bis zur Mitte der Einschüttöffnung 665 mm; Höhe des Fuchses 125 mm, Essenweite 250 mm im Quadrate, Essenhöhe 19 m. Die durch eine Chamotteplatte *G* geschlossene obere Oeffnung dient zum Nachfüllen von Brennstoff, während eine an der Stirnseite des Ofens befindliche, durch zwei eingesetzte und mit Thon verstrichene gewöhnliche Chamottesteine geschlossene Oeffnung *F* unmittelbar oberhalb des Rostes zum Herausnehmen der Tiegel nach beendigtem Schmelzen benutzt wird. Zur Verstärkung des Essenzuges steht der (nach dem Arbeitsraume zu durch eine Thür verschlossene) Aschenfall durch einen Canal mit der freien Luft in Verbindung; die Regulirung des Zuges erfolgt durch einen in die Esse eingemauerten Schieber. Der Ofen reicht zum gleichzeitigen Schmelzen von 12 Proben aus.

Fig. 52.

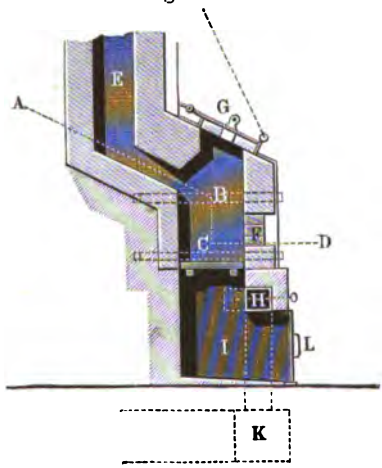
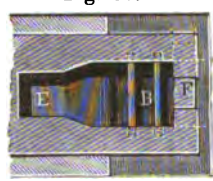


Fig. 53.



2. *Tiegel.* Sogenannte hessische Probirtuten mit Fuss [1]), im Lichten 45 mm weit, 55 mm hoch, mit Fuss 90 mm hoch, sind am empfehlenswerthesten. Dieselben müssen, ehe sie benutzt werden können, ein Kohlenfutter erhalten, welches theils das Zusammenfritten der Probe mit den Tiegelwandungen verhüten, theils als Reductionsmaterial dienen soll. Man pulvert gewöhnliche Holzkohle, siebt sie durch ein Haarsieb, befeuchtet sie mit schwacher Gummi-Arabicum-Lösung, bis sie leicht ballt, ohne an die Hand Feuchtigkeit abzugeben, füllt den Tiegel mit der Masse an und drückt sie nun mit Hülfe eines aus Buchsbaumholz oder Messing gefertigten und glatt gedrehten „Mönchs", Fig. 54, in die richtige Form, indem man die Spitze des letzteren in der Mitte des gefüllten Tiegels einsetzt, ihn unter starker Drehung allmälig eindrückt, bis der über-

[1]) Bezugsquelle: L. F. Goebel in Epterode bei Grossalmerode in der preuss. Provinz Hessen.

stehende Rand desselben auf dem Tiegelrande aufstösst, und nun unter fortgesetzter Drehung in gleicher Richtung wieder herauszieht. Ein pfeifender Ton bei Beendigung des Eindrückens dient als Kennzeichen für die hinlänglich feste Zusammendrückung des Futters. Die Tiegel werden dann an einem warmen Orte zur Trocknung aufgestellt. Fig. 55 stellt einen derartigen mit Kohlenfutter versehenen Tiegel dar.

Fig. 54.

Fig. 55.

3. *Eine Zange* (von geeigneter Form zum Herausheben der Tiegel).

Die Ausführung der Schmelzprobe im Einzelnen. Diese verläuft folgendermaassen: Man wägt 2 g des zu untersuchenden Erzes ab, mischt dasselbe in einer porcellanenen oder messingenen Mischkapsel mit den ebenfalls abgewogenen (oder bei einiger Uebung mit einem kleinen Löffel abgemessenen) Zuschlägen, schüttet das Gemenge behutsam in die Mitte des Tiegels und führt durch mehrmaliges Aufklopfen des letzteren auf die Tischplatte eine dichte Lagerung des Erzes herbei. Sollte an den Wänden etwas Erz haften geblieben sein, so entfernt man es mit einem feinen Pinsel. Der Raum oberhalb des Erzes wird nun bis über den Rand des Tiegels mit trocknem Holzkohlenpulver angefüllt, dieses mit dem Ballen der Hand eingedrückt und dann ein kreisrunder Holzkohlendeckel oder, wo dieser nicht zu erlangen ist, ein Thon- oder Graphitdeckel, für das Entweichen der Gase mit kleinem Loche in der Mitte versehen, zum Verschlusse des Tiegels oben darauf gelegt. Nunmehr werden die Tiegel in geeigneter Vertheilung in den Ofen eingesetzt, und zwar stellt man sie meistens auf einen Untersatz oder „Käse“ aus feuerfestem Thon von etwa 30 mm Stärke, da in unmittelbarer Nähe des Rostes die eintretende kalte Luft, besonders bei Anwendung dichten Brennstoffs, allzu abkühlend wirkt. Als Brennmaterial eignen sich aschenarme Koks in Stücken von 4 bis 5 cm Durchmesser; auch Holzkohlen sind brauchbar, meistens aber erheblich theurer und mitunter wegen der zahlreichen durch die Esse entweichenden Funken nicht ohne Gefahr für die Nachbarschaft. Man füllt mit der Hand die Kohlenstücke behutsam um die Tiegel herum, schüttet dann, wenn ein Umwerfen der letzteren nicht mehr zu befürchten ist, den Ofen bis an den Fuchs voll Brennstoff und entzündet schliesslich von oben durch aufgebrachtes trocknes Holz oder dergleichen. Wenn die Gluth bis zum Roste durchgedrungen ist, wird frisch nachgeschüttet und dieses so oft wiederholt, dass die Tiegel stets mit glühenden Kohlen bedeckt bleiben. Anfänglich giebt man schwächeren Zug (um nicht vorzeitige Verschlackung der Eisenoxyde herbeizuführen) und erst gegen Ende des Schmelzens wird der Schieber voll geöffnet. Man hält den Ofen 1 bis $1\frac{1}{4}$ Stunden lang gefüllt und hört dann mit Nachschütten auf, so dass die ganze Schmelzzeit $1\frac{1}{2}$ Stunden währt. Die Tiegel werden am besten noch heiss herausgenommen (um ein zu festes Anhaften am

Roste zu verhüten), nach dem Erkalten wird der Deckel abgelöst und der Tiegel entleert. Bei gut geflossener Probe befindet sich zu unterst der rundliche König, darüber die glasige oder steinige, in allen Fällen nur wenig eingemengte Eisenkörner enthaltende Schlacke. Letztere wird nach erfolgter Besichtigung im Mörser zerstossen, dann auf einer Glas- oder Porcellanschale mit Hülfe eines Magneten nach Eisenkörnchen durchsucht. Mit dem Finger oder einer Federfahne befreit man dieselben vom Magneten, nachdem man durch mehrmaliges Aufstossen des letzteren die mit anhaftenden Schlackentheilchen abgeschüttelt hat, und wägt sie mit dem Könige zusammen aus.

Beurtheilung der Beschickung aus der Schmelzprobe. Bei richtig gewählter Beschickung ist die Schlacke hell gefärbt, der König fest, im Bruche lichtgrau oder halbirt oder bei grossem Mangangehalte auch weiss, spiegeleisenartig; bei zu basischer Beschickung ist die Schlacke steinig oder erdig; der König mürbe, mit gross ausgebildeten Graphitblättern durchsetzt und an der Oberfläche von denselben überzogen, der König pflegt dann ferner in Folge grösseren Siliciumgehaltes schwerer zu sein als bei ärmerer Beschickung; eine zu kieselsäurereiche Beschickung liefert einen zähen schmiedbaren König, der in Folge unvollständiger Reduction und Kohlung leichter ist als bei normaler Beschickung, und eine grün oder schwarz gefärbte Schlacke. Ein Mangangehalt des Erzes verräth sich durch amethystartige, violette oder bräunliche Färbung der Schlacke; Schwefelgehalt durch eigenthümliche kleine Senklöcher an der Oberfläche des Königs und stark halbirte bis weisse Bruchfläche desselben [1]); ein Phosphorgehalt durch glatte Aussenfläche des Königs, weisse Bruchfläche, grosse Sprödigkeit; ein Titangehalt durch einen kupferfarbigen Hauch an einzelnen Stellen der Oberfläche des Königs.

Auf Eisenwerken, wo das Ausbringen durch die Schmelzprobe controlirt werden soll, pflegt als höchste zulässige Differenz bei zwei Proben desselben Erzes 0,5 Proc. von dem Erzgewichte betrachtet zu werden.

Literatur über Eisenschmelzproben: Percy-Wedding, Eisenhüttenkunde, 1. Abtheilung, S. 446. — Kerl, Eisenprobirkunst, Leipzig 1875, S. 19. — Eggertz, Om kemisk profning af jern, jernmalmer och brännmaterialier, Falun 1870, S. 7.

II. *Die Untersuchung auf nassem Wege.* Bestandtheile der Eisenerze. Die Eisenerze enthalten neben Eisen (welches als Oxydul, als Oxyd oder in beiden Oxydationsstufen neben einander auftreten kann, fast immer Kieselsäure und wenigstens Spuren von

[1]) Ueber eine annähernde quantitative Bestimmung des Schwefelgehaltes nach Eggertz siehe unten: Schwefelbestimmung im Eisen.

Mangan (am stärksten vertreten im Spatheisenstein, welcher bis 20 Proc. enthalten kann); gewöhnlich grössere oder geringere Mengen von Calcium, Magnesium, Aluminium, Phosphorsäure (als Vivianit, Apatit etc.), Schwefel (in Kiesen, Bleiglanz, Zinkblende, Gyps, Schwerspath); häufig Kupfer (als Kupferkies etc.), Kohlensäure (in den Eisenspathen, Sphärosideriten und den im Kalkstein oder Dolomit auftretenden Erzen), Wasser (in allen Brauneisenerzen, verwitterten Spathen u. s. w.), organische Substanz (in vielen jüngeren Brauneisenerzen, den Sphärosideriten und besonders reichlich in den Kohleneisensteinen oder Blakbands); nicht selten Barium (als Schwerspath oder auch Witherit), Blei (als Bleiglanz), Zink (als Blende, Galmei oder reichlicher im Franklinit); bisweilen Chromoxyd (in Chromeisensteinen und manchen Magneteisenerzen), Titansäure (im Titaneisensteine und manchen Magnet-, Roth- und Brauneisenerzen), Arsen, Antimon, Kobalt, Nickel, Alkalien.

Ausführung der Untersuchung. In allen Fällen ist für die Untersuchung auf nassem Wege eine stärkere Zerkleinerung als für die Schmelzprobe nothwendig. Man zerreibt zu diesem Ende die in früher beschriebener Weise genommene und zerkleinerte Probe schliesslich in einer Achatreibschale, bis zwischen den Fingern keine Körner mehr fühlbar sind.

(Qualitative Analyse.) Sollen ausser dem Eisengehalte noch andere Vorkommnisse bestimmt werden, so prüft man erst qualitativ, und zwar auf Mangan durch Zusammenschmelzen mit der sechsfachen Menge Natriumcarbonat unter Zusatz von ein wenig Salpeter auf einem Platinbleche (grünliche Färbung der Schmelze); auf Phosphorsäure durch längeres Digeriren des feingepulverten Erzes mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht oder, falls es dadurch nicht zersetzt werden sollte, mit Königswasser, Eindampfen und Zusatz von Salpetersäure, Verdünnen mit etwas Wasser, Filtriren, Hinzufügen von so viel Ammoniakflüssigkeit zu der stark sauren Lösung, dass der entstehende Niederschlag sich erst bei einigem Schütteln wieder löst (oder, falls ein grosser Säureüberschuss nicht vorhanden sein sollte, Zusatz von etwas Ammoniumnitrat statt der Ammoniakflüssigkeit), tropfenweises Eingiessen der auf ca. 40° erwärmten Eisenlösung in die gleiche Menge ebenfalls erwärmter Ammoniummolybdatlösung [1]) und Umschütteln, wobei die Gegenwart von Phosphorsäure durch den (bei sehr geringen Mengen erst nach einiger Zeit entstehenden) gelben Niederschlag sich verräth; auf Schwefel und Schwefelsäure durch reducirendes Schmelzen vor dem Löthrohre auf Kohle, Auslösen der Schmelze und Befeuchten auf einer Silbermünze (brauner Fleck); organische Substanz verräth sich durch schwarze, beim Glühen verschwindende Farbe des beim Lösen in Salzsäure hinterbleibenden Rück-

[1]) Die Bereitung derselben ist im Cap. Handelsdünger beschrieben.

standes; die Gegenwart von Wasser lässt sich durch Erhitzen im Probirröhrchen, von Kohlensäure durch das Aufbrausen bei Behandlung mit Säure erkennen. Kupfer wird durch die grüne, beziehentlich (bei Gegenwart von Salzsäure) blaue Färbung der Bunsen'schen Gasflamme oder auch Spiritusflamme (letztere am geeignetsten als Löthrohrflamme) erkannt, wenn man in die concentrirte Lösung des Erzes einen dicken Platindraht taucht und ihn in die Flamme hält; sicherer noch, wenn man nach Zusatz von Ammonchlorid zu der Erzlösung zunächst das Eisenoxyd durch Ammoniak ausfällt, in das angesäuerte Filtrat Schwefelwasserstoff leitet, und den entstehenden Niederschlag entweder in der angegebenen Weise oder vor dem Löthrohre in der Boraxperle prüft. Blei ermittelt man durch Zusatz von Schwefelsäure zu der schwach sauren Lösung und Abdampfen auf einen kleinen Rest, wobei sich weisses unlösliches Bleisulfat ausscheidet (von Baryumsulfat durch die bekannte Reaction gegen Schwefelammonium unterschieden). Arsen erkennt man schon in kleinen Mengen durch den bekannten Geruch beim reducirenden Schmelzen mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohre; Antimon in einigermaassen erheblichen Mengen durch den weissen, beim Daraufblasen verschwindenden Beschlag vor dem Löthrohre beim Schmelzen mit Soda auf Kohle; eine für sehr kleine Mengen Antimon empfindlichere Prüfung lässt sich anstellen, wenn man die in Königswasser hergestellte Lösung zur vollständigen Verflüchtigung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure zur Trockniss dampft, den Rückstand in wenig Salzsäure löst und mit einem Stückchen Zink in den Deckel eines Platintiegels bringt. Spuren von Antimon verrathen sich durch einen entstehenden braunen Fleck rings um das Zinkstückchen, welcher durch Salpetersäure sofort verschwindet, nicht aber durch Salzsäure; reichlichere Mengen durch die Ausscheidung schwarzen metallischen Antimons. Zink in einigermaassen beträchtlichen Mengen lässt sich durch reducirendes Schmelzen mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohre durch den erfolgenden weissen, in der Hitze gelben Beschlag erkennen; sicherer, wenn man zuvor Eisenoxyd und Thonerde nach Zusatz von Salmiak durch Ammoniak abscheidet, die Lösung mit Essigsäure ansäuert, Schwefelwasserstoff einleitet und den entstehenden Niederschlag (welcher, falls er schwarz gefärbt ist, zugleich Kupfer, Kobalt, Nickel enthalten kann) nunmehr in der angegebenen Weise prüft. Kobalt und Nickel hinterbleiben, wenn man den durch Ammoniak und Schwefelammonium aus der Erzlösung erhaltenen Niederschlag mit ganz verdünnter Salzsäure behandelt, als schwarze Schwefelmetalle und können vor dem Löthrohre geprüft werden (Kobalt färbt die Boraxperle und Phosphorsalzperle in der Reductions- und Oxydationsflamme intensiv blau; Nickel die Boraxperle in der Oxydationsflamme heiss röthlich, kalt heller). Chrom lässt sich durch Schmelzen des Erzes mit Soda und Kaliumchlorat, Ausziehen der Schmelze mit Wasser, Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Bleiacetat erkennen. Baryum hinterbleibt, sofern er als Schwerspath auftrat, mit der Kieselsäure bei dem Behandeln

des Erzes mit Säuren und lässt sich durch die gelbgrüne Färbung der Gasflamme oder auch durch Aufschliessen mit Kaliumnatriumcarbonat, Auslaugen mit Wasser, Lösen des Rückstandes in Salzsäure und Fällen durch Schwefelsäure erkennen. Auf Titansäure prüft man durch Schmelzen mit Monokaliumsulfat (s. g. saures schwefels. Kalium), Lösen der Schmelze in kaltem Wasser, Abfiltriren der zurückbleibenden Kieselsäure und Einwerfen eines Stückchens Zink in einen Theil der erhaltenen Lösung, worauf bei Anwesenheit von Titansäure nach Verlauf einiger Zeit eine violette Färbung der Lösung sichtbar wird; bei ungenügendem Ausfalle dieser Probe wird in einem anderen Theile der Lösung vorhandenes Eisenoxyd durch Einleiten von Schwefelwasserstoff reducirt, dann die Lösung im Kohlensäurestrome längere Zeit gekocht, dadurch Titansäurehydrat gefällt, welches die Phosphorsalzperle in der Reductionsflamme heiss gelb, kalt violett, bei Zusatz von Eisenvitriol aber roth färbt. Eine besondere qualitative Prüfung auf Aluminium, Calcium, Magnesium ist kaum erforderlich, da das Vorhandensein dieser Körper wenigstens in Spuren in allen Erzen als sicher angenommen werden kann und die quantitative Prüfung keine erhebliche Aenderung durch etwaige Abwesenheit eines derselben erfahren würde.

(Quantitative Analyse). Bei dieser benutzt man einen Theil der Erzprobe zur Bestimmung des Eisens, einen anderen zur Bestimmung der Phosphorsäure, einen dritten für Schwefel, einen vierten für sämmtliche neben Eisen vorkommende schwere und Erdmetalle; sollen Kohlensäure, Wasser und organische Substanz bestimmt werden, so können hierzu entweder ebenfalls besondere Mengen benutzt werden, oder man schickt auch diese Bestimmung einer der übrigen voraus.

Lösen und Aufschliessen der Erze. Die meisten Erze sind durch Säuren, insbesondere durch concentrirte Salzsäure so weit zersetzbar, als es für eine Werthbestimmung erforderlich ist. Dazu gehört aber, dass die Probe sich, wie schon erwähnt, in einem Zustande äusserst feiner Zerkleinerung befinde, dass die angewendeten Säuren concentrirt seien (beim Lösen in Schwefelsäure $^1/_2$ Thl. concentrirte Säure mit $1^1/_2$ Thl. Wasser), und dass man sich die Mühe nicht verdriessen lässt, das Gemisch von Säuren und Erz öfter, am besten ununterbrochen, gelinde zu schütteln, während es auf eine der Beschaffenheit der Säure entsprechende Temperatur (bei concentrirter Salzsäure nicht höher als 50°, bei Schwefelsäure auf Siedhitze) erwärmt wird. Bleibt hierbei ein gefärbter Rest, so wird derselbe — unter Umständen nach vorausgegangenem Eindampfen zur völligen Trockniss im Wasserbade, Befeuchten des Rückstandes mit Säure, dann Verdünnen mit Wasser — abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und nebst dem Filter im schräg gestellten Platintiegel geglüht; wird er dabei nicht weiss oder lässt wenigstens seine Färbung vermuthen, dass noch ein Theil der gesuchten Stoffe ungelöst seien (rothe Farbe bei Gegenwart von Eisen), so wird er mit der fünf-

fachen Menge Natriumkaliumcarbonat im Platintiegel geschmolzen, bis keine Gasblasen mehr entweichen, die Schmelze wird mit Wasser aufgeweicht, in einer Porcellanschale vorsichtig mit Säure angesäuert, wodurch vorhandenes Eisen, Mangan, Aluminium etc. gelöst werden, zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockniss verdampft, wieder mit Säure befeuchtet und die Lösung nach Zusatz von Wasser von der Kieselsäure abfiltrirt. Das Filtrat kommt zu der vorhandenen Lösung.

Bestimmung des Eisens. Dieselbe geschieht durch Maassanalyse nach einer der beiden sogleich zu beschreibenden Methoden, der sogenannten Chamäleonmethode oder der sogenannten Zinnchlorürmethode [1]).

Statt des Chamäleons wendet man bisweilen — besonders auf englischen Eisenwerken — eine Lösung von Bikaliumpyrochromat (sogenanntes saures chromsaures Kalium) zur Umwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd an. Eine Kritik derselben folgt, weil dann besser verständlich, später S. 189.

Die Zinnchlorürmethode hat bei Erzen, welche das Eisen nur als Oxyd, nicht auch theilweise als Oxydul enthalten, sämmtlichen Roth- und Brauneisenerzen sowie manchen Magneteisenerzen mit vorwiegendem Oxydgehalte den grossen Vortheil vor der Chamäleonmethode, dass sie sofort nach beendigter Lösung des Erzes vorgenommen werden kann. Sie ist daher bei Untersuchung von Roth- und oxydulfreien Brauneisenerzen in allen Fällen vorzuziehen. Bei oxydulhaltigen Erzen dagegen verliert sie an Werth, da die hierbei erforderliche Ueberführung des Oxyduls in Chlorid und Austreibung des Ueberschusses des Oxydationsmittels mindestens dieselbe Zeitdauer verlangt, als die bei Benutzung der Chamäleonmethode erforderliche Reduction vorhandenen Oxyds zu Oxydul. In solchen Fällen jedoch, wo ein Erz leichter durch Salzsäure als Schwefelsäure zersetzbar ist, dürfte sie, da die Chamäleonmethode schwefelsaure Lösung verlangt, auch bei einem Gehalte von Eisenoxydul vor dieser den Vorzug verdienen.

Ist das Erz durch Säuren (Schwefelsäure bei der einen, Salzsäure bei der anderen Methode) so weit zersetzbar, dass nur ein weiss gefärbter Rückstand hinterbleibt, so kann die erhaltene Lösung nach entsprechender Verdünnung mit Wasser, ohne filtrirt zu werden, benutzt werden;

---

[1]) Bei der grossen Wichtigkeit, welche insbesondere die Bestimmung des Eisengehaltes in Eisenerzen besitzt und in Rücksicht auf die vom Ref. mehrfach gemachte Beobachtung, dass jüngere, von Hochschulen kommende Chemiker gerade mit den für ein Eisenhüttenlaboratorium so ausserordentlich geeigneten maassanalytischen Methoden für diese Bestimmung nicht immer ausreichend vertraut sind, ist die Beschreibung derselben etwas ausführlicher abgehandelt, als es vielleicht unbedingt nothwendig gewesen wäre. Der erfahrenere Leser möge daher diese grössere Ausführlichkeit freundlichst verzeihen.

bleibt der Rückstand auch nach längerer Behandlung mit Säuren gefärbt, so wird er abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und durch Schmelzen in der oben beschriebenen Weise aufgeschlossen, um noch für sich auf Eisen geprüft zu werden. Enthält das Erz organische Substanz, so glüht man es zur Entfernung derselben vor der Behandlung mit Säure (selbstverständlich nach dem Einwägen) und entgeht dadurch meistens dem lästigen Filtriren und Auswaschen nach beendigter Lösung.

a. *Chamäleonmethode*; *Bestimmung durch Chamäleonlösung (Kaliumpermanganat)*. Diese intensiv rothe Lösung wird beim Zusammentreffen mit vorhandenen Eisenoxydulsalzen durch höhere Oxydation derselben sofort entfärbt ($10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O$); sobald aber die Oxydation beendet ist, färbt ein Tropfen der Maassflüssigkeit die Eisenlösung rosenroth. Ist also das „Titer" der letzteren bekannt, d. h. hat man ermittelt, wie viel Eisen durch eine bestimmte Menge (z. B. 1 ccm) derselben höher oxydirt wird, so giebt der Verbrauch an Chamäleonlösung mit Hülfe einer einfachen Rechnung sofort die gesuchte Eisenmenge. Es folgt hieraus, dass bei Anwendung dieser Methode das zu bestimmende Eisen als Oxydul in der Lösung enthalten sein muss, dass sie sich deshalb vorzugsweise für die Untersuchung solcher Erzsorten eignet, deren Eisengehalt ganz oder vorwiegend in dieser Form auftritt (Spathe, Sphärosiderite, manche Magneteisenerze), und dass die Gegenwart fremder, ebenfalls oxydationsfähiger Körper in der Lösung (Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, organische Substanzen) das Gelingen der Bestimmung vereiteln würde. Deshalb dürfen auch keine Quetschbüretten mit Kautschuk, sondern am besten Ventilbüretten oder Glashahnbüretten angewendet werden. Man wähle solche von 50 ccm Inhalt in $^1/_{10}$ ccm getheilt. Die Erfahrung lehrt ausserdem, dass bei Gegenwart von viel Salzsäure in der Lösung leicht etwas Chamäleon unter Freiwerden von Chlor und Bildung von Wasser ($KMnO_4 + 8\,HCl = KCl + MnCl_2 + 5\,Cl + 4\,H_2O$) zerlegt und deshalb der Eisengehalt zu hoch gefunden wird, so dass die Anwendung salzsaurer Lösungen für diesen Zweck nicht geeignet ist.

Zur Herstellung der Maassflüssigkeit löst man etwa 5 g des käuflichen krystallisirten Salzes in 1 Liter destillirtem Wasser auf, lässt, falls dabei ein Rückstand bleiben sollte, absitzen und decantirt die Lösung in eine mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Flasche.

Die Titerstellung geschieht entweder mit Eisendraht oder mit Oxalsäure, beziehungsweise Ammonoxalat, nicht so gut mit Eisenoxydul-Ammonsulfat.

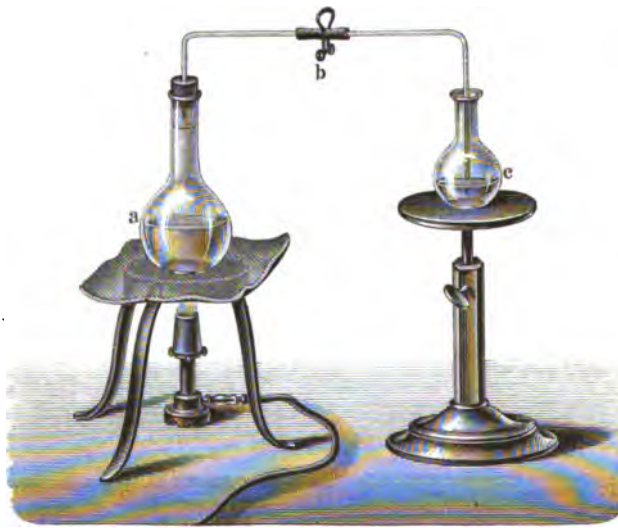
Die Titrirung mit Oxalsäure oder Ammonoxalat hat vor derjenigen mit Eisen den Vortheil der grösseren Einfachheit bei Herstellung der Lösung und giebt sehr zuverlässige Resultate. Sie dürfte daher in den meisten Laboratorien als die bequemere bevorzugt werden.

Das Eisenoxydul-Ammonsulfat, welches annähernd genau $^1/_7$ seines Gewichts Eisen enthält, nimmt bei längerem Stehen leicht etwas

Sauerstoff auf und giebt dann natürlich keine zuverlässigen Resultate mehr.

α. Titerstellung durch Eisendraht. Man kauft in einer Eisenhandlung recht weichen Eisendraht (sogenannten Blumendraht), welcher 0,4 Proc. fremde Bestandtheile, also 99,6 Proc. Eisen enthält, reibt denselben mit Schmirgelpapier, dann mit Fliesspapier blank, wägt davon 0,25 bis 0,3 g ab und löst die gewogene Menge in verdünnter Schwefelsäure bei Luftabschluss auf. Am einfachsten wird die Lösung mit Hülfe des in Fig. 56 abgebildeten Apparates bewirkt. *a* ist eine Kochflasche von etwa 250 ccm Inhalt, *c* eine Flasche mit etwa 30 ccm destillirtem Wasser, *b* ein Quetschhahn. Man bringt den Draht in den Kolben *a*, dazu etwa 1 g Mononatriumcarbonat [sogenanntes saures kohlensaures Natrium (zur

Fig. 56.



Austreibung der Luft durch die sich entwickelnde Kohlensäure)], dann etwa 50 ccm verdünnte Schwefelsäure. Der Kolben wird rasch geschlossen, während der Quetschhahn geöffnet bleibt, so dass alles sich entwickelnde Gas durch das Wasser in *c* austreten muss, die Lösung wird durch vorsichtige Erwärmung bis zum gelinden Sieden unterstützt. Wenn (nach Verlauf von etwa 15 Minuten) der Draht völlig gelöst ist und die Gasentwickelung aufgehört hat, entfernt man die Flamme, schliesst den Quetschhahn, lässt nach Verlauf einiger Secunden durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns allmälig Wasser nach *a* übertreten und ersetzt das übertretende durch frisches, am besten zuvor ausgekochtes, damit nicht die Luft in *a* eingesogen werde. Wenn die Flasche *a* solcherweise bis fast unter den Kork gefüllt und auf Zimmer-

temperatur abgekühlt ist, füllt man die Bürette mit der Chamäleonlösung, schüttet die Eisenlösung in ein Becherglas, spült den Kolben sorgfältig mit destillirtem Wasser nach und lässt nun unter stetem Umrühren die Chamäleonlösung zu der Eisenlösung tropfen. Anfänglich verschwindet die rothe Farbe der Tropfen sogleich, später langsamer, bis mit einem Male eine rosa Färbung die ganze Flüssigkeit durchdringt. Man schliesst sofort die Bürette und liest die verbrauchten Cubikcentimeter ab. Sollte während des Versuchs die Eisenlösung eine bräunliche Trübung erhalten (von Manganhyperoxyd oder Eisenoxyd herrührend), so setzt man etwas verdünnte Schwefelsäure zu, worauf dieselbe sofort verschwindet. Zu bemerken ist ferner, dass nach einigem Stehen die roth gefärbte Flüssigkeit durch Zerfallen der im freien Zustande befindlichen Uebermangansäure wieder farblos zu werden pflegt, ohne dass ein erneuter Zusatz der Maassflüssigkeit gegeben werden darf. Man dividirt nun mit der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der Maassflüssigkeit in das Gewicht des benutzten, reinen Eisens (gleich 0,996mal dem Gewichte des abgewogenen Drahts) und erhält so den Titer der Chamäleonlösung, d. h. diejenige Menge Eisen, welche durch 1 ccm derselben nachgewiesen wird (bei dem oben mitgetheilten Concentrationsgrade der Lösung ca. 0,0085 g). Der Titer wird nebst dem Datum auf einer Etiquette an der Flasche notirt.

Will man mehrere Vergleichsproben anstellen, wie es bei der Titerstellung einer frisch bereiteten Lösung immerhin sicherer ist, so löst man am geeignetsten 1 g Draht mit einem Male in einem mit Marke versehenen Messkolben (250 bis 300 ccm Inhalt), lässt nach beendigter Lösung bis zur Marke volllaufen, schüttelt bis zu gleichmässiger Mischung und nimmt für jeden Versuch mit einer Messpipette (deren Uebereinstimmung mit dem Messkolben zu prüfen ist) einen bestimmten Theil der Lösung (bei 1 g Draht $^1/_4$ bis $^1/_5$) heraus, welcher mit Wasser auf 200 bis 250 ccm verdünnt und dann in der beschriebenen Weise titrirt wird. Dieses Verfahren gewährt noch die Annehmlichkeit, dass man den ungelöst bleibenden Kohlenstoff (obschon die Gegenwart desselben die Richtigkeit der Bestimmungen nicht merklich beeinträchtigt) in dem Messkolben sich absetzen lassen kann und somit vollständig klare Lösung erhält.

β. Titerstellung durch Oxalsäure oder Ammonoxalat. Oxalsäure wird in warmer Lösung durch Chamäleonflüssigkeit rasch und vollständig in Kohlendioxyd umgewandelt: $5\,(C_2H_2O_4 + 2\,H_2O)$[1] $+ 2\,MnO_4.K + 3\,SO_2\,(OH)_2 = 10\,CO_2 + SO_2\,(OK)_2 + 2\,SO_2.O_2Mn + 18\,H_2O$. Berechnet man die Gewichtsverhältnisse dieses Vorgangs und vergleicht sie mit denen bei der Titerstellung durch metallisches Eisen,

[1] Die Formel für krystallisirte wasserhaltige Oxalsäure. Der Wassergehalt derselben ist zwar ohne Einfluss auf die Reaction, zur Controle der erforderlichen Gewichtsmenge aber in die Formel mit aufgenommen.

so findet man, dass 9 Gewichtstheile krystallisirte Oxalsäure (von der obigen Zusammensetzung) genau dieselbe Menge der Maassflüssigkeit entfärben als 8 Gewichtstheile metallisches Eisen, dass man daher die verbrauchte Menge Oxalsäure nur mit $^8/_9$ zu multipliciren hat, um die äquivalente Menge Eisen zu finden. Wendet man Ammonoxalat an, so entspricht 1 Gewichtstheil desselben 0,7883 Gewichtstheilen metallischen Eisens. Beide Salze sind käuflich in der erforderlichen Reinheit zu haben und halten sich, an einem trocknen Orte aufbewahrt, lange Zeit unverändert. Man prüfe sie auf ihre Reinheit durch Erhitzen auf Platinblech, wobei sie sich ohne Rückstand verflüchtigen müssen, und sondere verwitterte Krystalle aus.

Man löst für einen einmaligen Versuch etwa 0,3 g Oxalsäure oder 0,4 g Ammonoxalat in etwa 200 ccm destillirtem Wasser[1]), fügt einige Cubikcentimeter concentrirte Schwefelsäure hinzu, erwärmt auf ungefähr 60 Grad und lässt dann die Chamäleonlösung eintröpfeln. Im Anfange verliert sich die Färbung erst nach einigen Secunden, ist die Reaction aber einmal im Gange, so verschwindet jeder Tropfen rasch, bis mit einem Male wieder ein einziger Tropfen die ganze Flüssigkeit rosa färbt und dadurch die Beendigung der Reaction anzeigt. Nachdem die Menge der verbrauchten Oxalsäure oder des Ammonoxalats auf Eisen umgerechnet ist, dividirt man das gefundene Gewicht desselben durch die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Maassflüssigkeit und notirt den solcherart ermittelten Titer derselben.

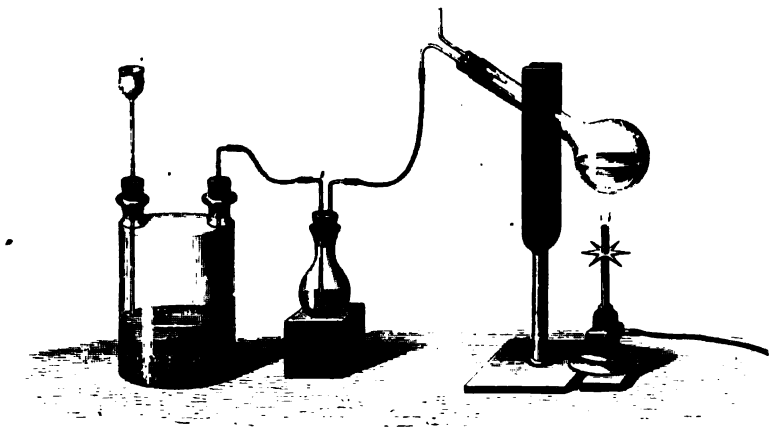
Die so bereitete und titrirte Chamäleonlösung hält sich, in gut verstöpselter Flasche und an einem vor der directen Einwirkung des Sonnenlichts geschützten Orte aufbewahrt, sehr lange unverändert, so dass man höchstens alle Monate einmal nöthig hat, zur völligen Sicherheit den Titer zu prüfen, eine Arbeit, welche in 20 Minuten beendet sein kann.

Zur Durchführung der Eisenbestimmung löst man 0,5 bis 0,75 g Erz in Schwefelsäure (vergl. S. 183). Sollte eine Zersetzung nur durch Salzsäure möglich sein, so digerirt man, nachdem dieselbe beendet ist, unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure längere Zeit im Wasserbade, bis die freie Salzsäure ganz oder zum grössten Theile fortgeschafft ist und verdünnt dann mit Wasser. Im Uebrigen beachte man die auf S. 183 und 184 gemachten Bemerkungen. Nach beendigter Lösung folgt die Reduction des vorhandenen Eisenoxyds (geringe Mengen desselben werden stets vorhanden sein) in einem Becherglase oder Kolben durch Einwerfen eines Stückchens eisenfreien Zinks. Die Desoxydation wird beschleunigt, wenn man neben dem Zink ein Stück Platinblech in die Flüssigkeit wirft oder noch besser, wenn das Zinkstückchen in einem Platindrahtnetze in die Flüssigkeit eingehängt wird. Auch Erhitzen der

[1]) Für mehrere Controlversuche kann man 1 bis 1,5 g mit einem Male lösen, die Lösung auf ein bestimmtes Volumen verdünnen und mit der Pipette einen bestimmten Theil für jeden Versuch herausheben.

Lösung ist förderlich und lässt zugleich die Entfärbung der Lösung bei verschwindendem Oxydgehalte schärfer hervortreten; doch empfiehlt es sich in diesem Falle, zur Vermeidung der Oxydation bei der Abkühlung die Reduction unter Abschluss der Luft vorzunehmen, also entweder in dem in Fig. 56 abgebildeten Apparate oder im Kohlensäurestrome Fig. 57, welcher vermittelst eines Glasrohrs in den mit doppelt durchbohrtem Korke versehenen Kolben und durch ein zweites Rohr wieder hinaus geleitet wird. Wenn das Zinkstückchen völlig gelöst ist und die völlige Entfärbung der Lösung auf Beendigung der Reduction schliessen lässt, prüft man einen Tropfen der Lösung auf einem Porcellandeckel mit einem

Fig. 57.



Tropfen Kaliumsulfocyanidlösung [1]); sollte dabei noch eine rothe Färbung entstehen, so wird ein neues Stückchen Zink zur Beendigung der Desoxydation in die Lösung gebracht. Wenn dagegen die Desoxydation beendigt ist, ehe sich das Zink vollständig aufgelöst hat (so dass also noch Gasentwickelung stattfindet) und man die Auflösung desselben nicht abwarten will, so muss es durch behutsames Herausnehmen und Abspülen (oder durch Abgiessen der Lösung von dem zurückbleibenden Zink) entfernt werden, ehe die Eisenbestimmung stattfinden kann. Letztere wird durch vorsichtiges Eintröpfeln der Maassflüssigkeit aus der Bürette zu der kalten Eisenlösung in genau derselben Weise ausgeführt, als es oben bei der Titerstellung durch Eisendraht beschrieben wurde. Die Menge der verbrauchten Chamäleonlösung multiplicirt mit dem Titer derselben (der durch 1 ccm derselben nachgewiesenen Eisenmenge) giebt ohne Weiteres das Gewicht des in der Lösung enthaltenen Eisens.

---

[1]) Dieselbe wird durch Auflösen von 1 g käuflichem Kaliumsulfocyanid in 10 ccm destillirtem Wasser dargestellt.

Die Titration mit Bikaliumpyrochromat gewährt allerdings den Vortheil, dass auch ein Ueberschuss von Salzsäure die Richtigkeit des Erfolgs nicht beeinflusst, man daher von vornherein die Lösung in Salzsäure (mit darauf folgender Reduction durch Zink wie bei der Chamäleonbestimmung) vornehmen kann; dieser Annehmlichkeit steht aber die grosse Unbequemlichkeit gegenüber, dass das Ende der Reaction nicht ohne Weiteres aus der Farbe der Lösung beurtheilt werden kann (welche durch das sich bildende Chromoxyd bald grün wird), sondern durch fortgesetzte Prüfung herausgenommener Tropfen mit einem Tropfen Ferridcyankaliumlösung (Eisenkaliumcyanid) erkannt werden muss. Näheres hierüber: Mohr, Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode, 5. Aufl., Braunschweig 1877, S. 23; Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., Bd. 1, S. 281; Kerl, Eisenprobirkunst S. 15.

b. *Zinnchlorürmethode.* Dieselbe beruht auf der Reduction des vorhandenen Eisenchlorids zu Chlorür durch Zinnchlorürlösung, wobei die in Folge des Chloridgehalts gelbe Eisenlösung farblos wird. Daher eignet sich, wie schon oben bemerkt wurde, diese Methode ganz besonders für diejenigen Erze, deren Eisengehalt bereits als Oxyd vorhanden ist und mithin bei der Behandlung mit Salzsäure als Chlorid gelöst wird. Da die Färbung einer Lösung durch Eisenchlorid weit stärker in einer heissen als in einer kalten Lösung hervortritt, so muss die Eisenlösung bis zum Sieden erhitzt werden. Dennoch ist es ziemlich schwierig, den Zeitpunkt genau zu erkennen, wo die Reaction ohne einen Ueberschuss der Zinnlösung beendet ist, um so mehr, da die Einwirkung der letzteren nicht so rasch vor sich geht, wie die des Chamäleons auf Oxydul. Man thut daher wohl, in allen Fällen mit Hülfe einer zweiten Maassflüssigkeit den etwa verbrauchten Ueberschuss von Zinnchlorürlösung zu ermitteln und in Abzug zu bringen; man gebraucht hierzu eine Lösung von Jod in Jodkalium, welche, so lange die mit Stärkelösung versetzte Eisenlösung noch überschüssiges Zinnchlorür enthält, auf die Stärke ohne Einwirkung bleibt, sobald aber alles Chlorür verschwunden ist, die bekannte tiefblaue Färbung hervortreten lässt.

Die Herstellung und Titerstellung der Maassflüssigkeiten für die Zinnchlorürmethode. Zur Bereitung der Jodlösung werden etwa 20 g käufliches Jodkalium in 1 Liter Wasser, dann in dieser Jodkaliumlösung 10 g reines Jod gelöst [1]). Der Titer dieser Flüssigkeit lässt sich erst nach Bereitung der Zinnchlorürlösung ermitteln. Zu letzterem Zwecke erhitzt man reines Zinn (Bankazinn) in einer alten Porcellanschale über einer Gas- oder Spiritusflamme bis zum völligen Schmelzen, entfernt dann die Lampe und zerreibt das Zinn mit einem Porcellanpistille, bis es starr geworden ist, wodurch es in feine Körnchen zertheilt wird. Von diesem Zinn behandelt man eine überschüssige Menge in einem geräumigen Kolben

[1]) Das Jodkalium dient hierbei lediglich als Lösungsmittel für das Jod.

mit Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht (gewöhnliche reine Salzsäure) in der Wärme, so lange bis die Gasentwickelung aufgehört hat, giesst die entstandene concentrirte Lösung von dem zurückbleibenden ungelösten Zinn ab, verdünnt sie mit etwa der neunfachen Menge verdünnter Salzsäure (1 Thl. Salzsäure auf 2 Thle. Wasser) und bringt die nunmehr zur Benutzung fertige Lösung, um sie vor Oxydation durch atmosphärische Luft zu schützen, in den von Fresenius angegebenen Apparat Fig. 58. *a* ist die Flasche zur Aufnahme der Zinnchlorürlösung. Da die Aufstellung und Verdichtung des Apparates immerhin einige Umstände erfordert, ist es zweckmässig, eine so geräumige Flasche zu wählen, dass ihr Inhalt auf etwa 1 Jahr ausreicht, also von mindestens 5 Liter Fassungsraum. *c* ist ein Gefäss mit verdünnter Salzsäure, in welche der mit Marmorstückchen gefüllte und an seiner tiefsten Stelle mit kleiner Oeffnung versehene Kolben *d* vermittelst der umgegossenen Gypsplatte *h* frei eingehängt ist. *f* ist eine Heberröhre zur Entnahme der Zinnchlorürlösung, bei *g* durch einen Quetschhahn verschliessbar. Wenn die Flasche *a* mit der Maassflüssigkeit gefüllt ist, wird der Kork aufgesteckt, der Quetschhahn *g* geöffnet, das Rohr *f* durch Einblasen von Luft bei *h* mit Lösung gefüllt und dann der Quetschhahn wieder geschlossen. Nun legt man den Kohlensäureapparat *c* vor und lüftet den Kork der Flasche *a* ein wenig, um die über der Zinnlösung stehende atmosphärische Luft durch eintretende Kohlensäure verdrängen zu lassen. Nach Verlauf einiger Zeit wird die Flasche *a* wieder geschlossen und es muss nunmehr, wenn Alles dicht ist, die im Kolben *d* befindliche Salzsäure durch den Druck der sich entwickelnden Kohlensäure vollständig aus *d* nach unten heraus gedrückt werden, so dass die Kohlensäureentwickelung aufhört; öffnet man dagegen den Hahn *g*, um Lösung zu entnehmen, so tritt sofort wieder Säure nach *d*, und die ausfliessende Lösung in der Flasche wird

Fig. 58.

durch nachströmende Kohlensäure ersetzt. — Von dieser Zinnchlorürlösung lässt man aus einer Bürette (am bequemsten Quetschhahnbürette nach Mohr mit Erdmann'schem Schwimmer) genau 2 ccm in ein Becherglas fliessen, verdünnt mit ca. 5 ccm Wasser, setzt einige Tropfen Stärkelösung hinzu[1]) und tröpfelt aus einer zweiten Bürette (am geeignetsten hierfür finde ich eine Hahnbürette; Quetschhahnbüretten sind nicht anwendbar) von der Jodlösung hinzu, bis ein Tropfen die ganze Flüssigkeit dauernd blau färbt. Nun liest man ab, ermittelt durch Division, wie viele Cubikcentimeter der Zinnchlorürlösung durch 1 ccm Jodlösung angezeigt werden, und notirt diesen Titer der Jodlösung an der Flasche. Bei richtiger Concentration der Zinnchlorürlösung wird 1 ccm Jodlösung annähernd 0,20 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen; eine vorläufige Prüfung des Concentrationsgrades empfiehlt sich, bevor der Zinnchlorürapparat vollständig zusammengestellt ist. Nun löst man zur Titerstellung der Zinnchlorürlösung 10,04 g weichen, blankgeputzten Eisendraht, entsprechend 10 g reinem Eisen, in Salzsäure, setzt, wenn die Lösung vollendet ist und nur noch Flocken von Kohlenstoff in derselben schwimmen, Kaliumchlorat in kleinen Portionen hinzu, erhält die Flüssigkeit damit längere Zeit (gewöhnlich sind dazu einige Stunden erforderlich) in gelindem Sieden, bis der Chlorgeruch vollständig verschwunden ist (die völlige Austreibung des überschüssig sich entwickelnden Chlors ist aus naheliegenden Gründen unerlässlich), prüft dann einen Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen Ferridcyankalium (Kaliumeisencyanid), ob noch Chlorür (durch Blaufärbung angezeigt) vorhanden sei, verdünnt dann, falls die Prüfung die vollständig beendigte Umwandlung des Eisenchlorürs in Chlorid nachgewiesen hat, die inzwischen erkaltete Flüssigkeit mit destillirtem Wasser auf genau 1 Liter und erhält so eine Normaleisenlösung, welche in 100 ccm genau 1 g Eisen enthält. Dieselbe wird in einer verstöpselten Flasche zum Gebrauche aufgehoben.

Bei der Titerstellung selbst nimmt man von der Normaleisenlösung 50 ccm heraus (enthaltend 0,5 g Eisen), setzt, falls sie nicht sehr viele freie Säure enthalten sollte, etwas Salzsäure hinzu und erhitzt in einem Becherglase auf Siedhitze. Dann lässt man von der Zinnchlorürlösung unter Umrühren zutröpfeln, anfänglich rascher, später, wenn die Entfärbung beginnt, ganz langsam, bis die gelbliche Farbe der Lösung vollständig verschwunden ist. Man kühlt ab, setzt etwas Stärkelösung, dann aus einer Bürette von der titrirten Jodlösung zu, bis die Stärkereaction bleibend erscheint. Aus der verbrauchten Menge der Jodlösung

---

[1]) Die Stärkelösung bereitet man, indem man gepulvertes Stärkemehl mit ca. 100 Thln. Wasser vermischt, unter stetem Umrühren bis zum Kochen erhitzt, dann erkalten lässt und klar abgiesst. Man setze einige Tropfen Alaunlösung hinzu, wodurch ihre Haltbarkeit gesteigert wird, und hebe sie in wohl verstöpselter Flasche auf. Sobald sie anfängt säuerlich zu riechen muss die Flasche sorgfältig gereinigt und die Lösung durch frische ersetzt werden.

berechnet man zuerst die überschüssig zugesetzte Menge Zinnchlorür (welche bei einiger Aufmerksamkeit höchstens einige Zehntel Cubikcentimeter betragen kann), zieht diese von der gesammten verbrauchten Menge Zinnchlorür ab und erhält so den Nettobedarf an Zinnchlorürlösung, um 0,5 g Eisen nachzuweisen. Eine einfache Division giebt wieder den Titer der Zinnchlorürlösung, d. h. diejenige Menge Eisen, welche durch 1 ccm derselben nachgewiesen wird (bei richtiger Concentration annähernd 0,02 g).

Von Zeit zu Zeit — etwa jeden Monat — wird man mit Hülfe der vorhandenen Normaleisenlösung den Titer der Zinnchlorürlösung prüfen, jedoch kaum erhebliche Abweichungen finden, wenn man bei Zusammenstellung des Apparats, Fig. 53, Sorge trug, die Luft vollständig aus der Flasche *a* zu entfernen.

Zur Durchführung der Eisenbestimmung löst man 0,7 bis 1 g Erz in Salzsäure (vergl. die Bemerkungen auf S. 183), verdünnt mit Wasser auf etwa 50 ccm, erhitzt zum Sieden und kann nun, wenn das Erz oxydulfrei war — also bei Untersuchung von Roth- und Brauneisenerzen —, ohne Weiteres mit dem Zusatze der Zinnchlorürlösung beginnen. Enthielt das Erz dagegen Oxydul (Spathe, Sphärosiderite, Magneteisenerze), so ist eine zuvorige vollständige Ueberführung desselben in Chlorid erforderlich, welche durch Zusatz von Kaliumchlorat, Einleiten von Chlor, Zusatz von Bromwasser oder von Kaliumpermanganat bewirkt werden kann. In jedem Falle muss durch längeres Kochen für vollständige Zersetzung beziehentlich Verflüchtigung jedes Ueberschusses des Oxydationsmittels gesorgt und vor der Titrirung eine Prüfung mit Kaliumeisencyanid angestellt werden, ob auch die Ueberführung in Chlorid vollständig beendet ist. Das hierauf folgende Verfahren ist dasselbe wie bei der Titerstellung der Zinnchlorürlösung: man setzt zu der kochend heissen Lösung Zinnchlorür bis zur Entfärbung, kühlt ab, fügt einige Tropfen Stärkelösung hinzu und titrirt mit Jodlösung zurück. Aus dem Nettoverbrauche an Zinnchlorürlösung erhält man den Eisengehalt der Lösung.

Getrennte Bestimmung von Eisenoxyd und -Oxydul in einem Erze neben einander. Hierzu löst man zwei Proben bei Luftabschluss (also in dem auf S. 186 abgebildeten Apparate oder im Kohlensäurestrome), bestimmt in der einen Probe durch die Chamäleonmethode den Oxydulgehalt, in der zweiten Probe durch die Zinnchlorürmethode den Oxydgehalt; oder auch, man bestimmt mit einer der beiden Maassflüssigkeiten sowohl den totalen Eisengehalt (nach voraufgegangener Reduction beziehentlich Oxydation) und in der zweiten bei Luftabschluss gelösten Probe nur den als Oxydul oder Oxyd vorhandenen Eisengehalt, worauf man durch eine einfache Subtraction den entgegenstehenden Werth findet.

Literatur über Eisenbestimmung durch Maassanalyse: Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., 1. Band, S. 274 und 287; Mohr, Titrirmethode, 5. Aufl., S. 190, 236, 290, 295, 727; Kerl, Eisenprobirkunst S. 10 bis 17.

Bestimmung der Kieselsäure, des Aluminiums, Mangans, Calciums und Magnesiums, bei Abwesenheit anderer Schwer- und Erdmetalle.

Hierfür sind zwei Methoden anwendbar, in Folgendem als **Acetatmethode** und **Ammoniumcarbonatmethode** bezeichnet. Die Acetatmethode ist im Allgemeinen bequemer als die Ammoniumcarbonatmethode und wird deshalb bei gewöhnlichen Werthbestimmungen eines Eisenerzes meistens den Vorzug verdienen, obschon ihre Resultate ein wenig ungenauer als bei der anderen Methode — der Mangangehalt zu hoch, der Calcium- und Magnesiumgehalt zu niedrig — zu sein pflegen.

Acetatmethode. Man behandelt das Erz (1 bis 2 g) mit concentrirter Salzsäure in gelinder Wärme (S. 183) bis zur beendigten Zersetzung, setzt dann, wenn das Erz Eisenoxydul enthielt (Spathe, Sphärosiderite, Manganeisenerze) etwas Salpetersäure zu, dampft im Wasserbade zur völligen Trockne ein (bei sehr genauen Untersuchungen empfiehlt sich ein darauf folgendes Erwärmen im Luftbade auf 120°), erwärmt den Rückstand kurze Zeit mit etwas concentrirter Salzsäure, verdünnt dann soweit mit Wasser, bis alle Salze sich gelöst haben, filtrirt und wäscht mit reinem Wasser vollständig aus. Der Rückstand wird auf dem Filter getrocknet, das Filter für sich verbrannt und dann in einem Platintiegel zuerst gelinde, später stark geglüht (bei grösseren Mengen empfiehlt sich die Anwendung der Gebläselampe oder des Hempel'schen Glühofens). Ist der Rückstand hierbei rein weiss geworden, so wird er bei einfachen Werthbestimmungen als **Kieselsäure** gewogen; ist er gefärbt oder kommt es auf sehr genaue Bestimmungen an, so schliesst man ihn durch Schmelzen mit der fünffachen Menge Natriumkaliumcarbonat auf (S. 184), und bringt das nach Abscheidung der Kieselsäure gewonnene Filtrat zu der schon vorhandenen Lösung, während die auf dem Filter zurückbleibende rein ausgewaschene Kieselsäure (man überzeuge sich von der Reinheit des zuletzt ablaufenden Waschwassers durch einen Tropfen Silbernitratlösung) geglüht und gewogen wird. Sollte die Lösung jetzt noch Eisenchlorür enthalten, so wird dasselbe durch Kochen mit Salpetersäure zunächst vollständig in Chlorid umgewandelt (Prüfung eines Tropfens der Lösung auf einem Porcellandeckel mit Kaliumeisencyanid). Die eisenchloridhaltige nicht allzu concentrirte Lösung wird nach völligem Erkalten nunmehr mit Natriumcarbonatlösung soweit neutralisirt als es angeht, ohne dass ein bei längerem Umrühren bleibender Niederschlag entsteht. Diese Arbeit muss mit grosser Vorsicht und Geduld ausgeführt werden und der Zusatz darf schliesslich nur in kleinen Tropfen geschehen. Man erkennt den richtigen Sättigungsgrad der Flüssigkeit an einer beginnenden Trübung ohne wirklichen Niederschlag; nur bei längerem Stehen darf sich ein solcher bilden. Sollte aus Versehen zu viel Natriumcarbonat zugesetzt sein, so wird der entstandene Niederschlag durch tropfenweise zugefügte Salzsäure wieder aufgelöst und dann aufs Neue die Sättigung mit ganz verdünnter Natriumcarbonatlösung

vorgenommen. Nun fügt man auf 1 g gelöstes Erz ca. $^3/_4$ ccm concentrirte Essigsäure und $^3/_4$ g käufliches Natriumacetat zu der Lösung und erhitzt (am besten in einem Porcellangefässe) zum Sieden. Eisenoxyd und Thonerde sowie die etwa gegenwärtige Phosphorsäure fallen hierbei vollständig aus, Manganoxydul und alkalische Erden bleiben in Lösung. Nachdem die Flüssigkeit kurze Zeit im Sieden erhalten worden ist, lässt man den Niederschlag sich absetzen, decantirt die Flüssigkeit (welche völlig farblos sein muss) durch ein geräumiges Filter und wäscht den Niederschlag möglichst durch fortgesetzte Decantation mit heissem natriumacetathaltigen Wasser völlig aus (Prüfung des Filtrats durch Silberlösung auf noch vorhandene Chloride). Zur Bestimmung der Thonerde in dem Niederschlage löst man denselben in möglichst wenig Salzsäure, erhitzt in einem Porcellangefässe zum Sieden, setzt Ammoniak in geringem Ueberschusse zu, kocht damit kurze Zeit, lässt absitzen, decantirt nochmals und wäscht mit siedendem Wasser so vollständig aus, bis nach Ansäuern des Filtrats mit Salpetersäure Silbernitrat nicht die mindeste Trübung mehr hervorbringt. Nach dem Trocknen des Niederschlages wird das Filter möglichst von demselben befreit, für sich verbrannt, der Niederschlag im Porcellantiegel anhaltend geglüht, bis das Gewicht constant bleibt, und gewogen. Derselbe besteht aus Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure. Bestimmt man nun in besonderen Lösungen den Gehalt des Erzes an Phosphorsäure und Eisen und berechnet aus letzterem das Gewicht des Eisenoxyds in dem geglühten Niederschlage (7 Thle. Eisen = 10 Thln. Eisenoxyd), so ergiebt sich der Thonerdegehalt aus der Differenz. (Auch der erhaltene geglühte und gewogene Niederschlag kann, nachdem er durch längeres Digeriren mit concentrirter Salzsäure in Lösung gebracht worden ist, zur Eisenbestimmung mit Zinnchlorür benutzt werden.) Zu dem acetathaltigen Filtrate, welches bei der Fällung von Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure erhalten war, setzt man zur Manganbestimmung einige Tropfen Brom oder Bromwasser, rührt tüchtig um, fügt, wenn die Lösung stark sauer reagiren sollte, einige Tropfen Natriumcarbonat (jedoch nicht bis zur völligen Neutralisation) hinzu, erwärmt anfangs gelinde, dann bis zum Kochen und zur Austreibung des freien Broms und filtrirt den entstandenen dunkelbraunen Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat ab. Sollte die Flüssigkeit röthlich gefärbt erscheinen (durch gelöste Uebermangansäure), so wird sie durch Zusatz von Alkohol und Erwärmen entfärbt. Der Manganniederschlag wird mit Wasser, dem man 1 Proc. Salzsäure zugesetzt hat, ausgewaschen, getrocknet, im Platintiegel stark geglüht (nachdem das Filter für sich verbrannt worden ist) und als Manganoxyduloxyd mit 72,08 Proc. Mn = 93,01 Proc. MnO gewogen. (Derselbe pflegt kleine Mengen Alkalien oder alkalische Erden zu enthalten. Für sehr genaue Untersuchungen kann das Mangan wieder in Salzsäure gelöst und, wie bei der Ammoniumcarbonatmethode, als Mangansulfür bestimmt werden.) — Zur Calciumbestimmung setzt man zu der vom Mangan

abfiltrirten Lösung Ammoniumchlorid in solcher Menge, dass durch Ammoniak kein Niederschlag mehr entsteht, fügt noch etwas Ammoniak und schliesslich Ammoniumoxalat in einigem Ueberschusse hinzu, lässt den Niederschlag 12 Stunden absitzen, decantirt durch ein Filter und wäscht mit Wasser zuerst mehrmals im Glase, dann auf dem Filter vollständig aus. (Bei reichlichem Gehalte des Erzes an Magnesia fällt eine gewisse Menge derselben mit dem Kalke nieder. Für genaue Bestimmungen empfiehlt sich deshalb Auflösen des Niederschlages in Salzsäure und Wiederholung der Fällung.) Das gefällte Calciumoxalat wird entweder getrocknet, ganz gelinde im Platintiegel geglüht [1]) und als Calciumcarbonat mit 56 Proc. CaO gewogen; bequemer dürfte im Eisenhütten-Laboratorium, wo eine titrirte Chamäleonlösung zur Verfügung steht, die maassanalytische Bestimmung sein, auf der Reaction des Chamäleons auf die mit dem Calcium verbundene Oxalsäure beruhend. Da nach S. 187 je 8 Thle. metallisches Eisen 9 Thln. krystallisirter (wasserhaltiger) Oxalsäure, 1 Thl. krystallisirte Oxalsäure aber $^4/_7$ Thln. Oxalsäureanhydrid entsprechen und im Calciumoxalat 7 Thle. Calciumoxyd mit 9 Thln. Oxalsäureanhydrid verbunden sind, so verhält sich das Titer der Chamäleonlösung auf Calciumoxyd zu demjenigen auf Eisen wie $\frac{9 \,.\, 4 \,.\, 7}{8 \,.\, 7 \,.\, 9} = \frac{1}{2}$; d. h., wenn beispielsweise 1 ccm Chamäleonlösung 0,0085 g metallisches Eisen (Fe) anzeigt, so entspricht dieselbe Menge Chamäleonlösung $^1/_2$. 0,0085 = 0,00425 g Calciumoxyd. Man dividirt also den Eisentiter der Chamäleonlösung einfach durch die Zahl 2, um sofort den Calciumtiter zu erhalten. Zur Ausführung der Bestimmung wird der Niederschlag von Calciumoxalat in ein Becherglas gespritzt, das Filter mit verdünnter heisser Schwefelsäure vollständig ausgewaschen, das Filtrat sammt dem Niederschlage nach Zusatz von noch etwas Schwefelsäure auf 60° erwärmt, wobei eine klare Lösung entstehen muss, worauf man mit der Maassflüssigkeit in der auf S. 187 beschriebenen Weise titrirt.

Zur Bestimmung des Magnesiums in der vom Calciumoxalat abfiltrirten Lösung setzt man zu derselben, ohne zu erwärmen, Natriumphosphatlösung in einigem Ueberschusse, rührt um, ohne die Wände des Glases zu berühren, lässt 12 Stunden absitzen, filtrirt, wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak (1 Thl. Ammoniak mit 3 Thln. Wasser), so lange aus, bis das Filtrat auf Zusatz von Salpetersäure mit einem Tropfen Silberlösung keine Trübung mehr zeigt, trocknet, glüht den Niederschlag, vom Filter getrennt, im bedeckten Platintiegel, anfangs gelinde, schliesslich sehr stark, verbrennt das in kleine Stückchen zerschnittene Filter in der Höhlung des Tiegeldeckels bis es weiss geworden ist, schüttet die Asche zu dem Niederschlage, glüht nochmals und wägt das entstandene Magnesiumpyrophosphat, welches 36,04 Proc. MgO enthält.

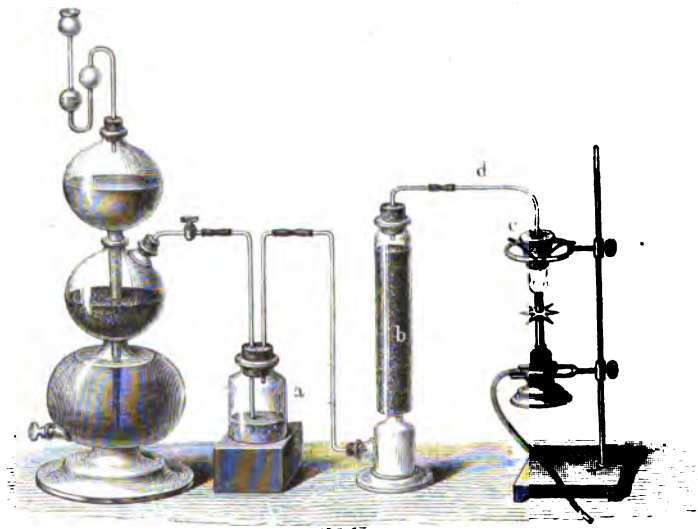
[1]) Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., 1. Bd., S. 236.

Sollen Alkalien bestimmt werden, so muss man statt Natriumcarbonat und -acetat die betreffenden Ammonsalze anwenden; vergl. unten: Bestimmung der Alkalien.

Ammoniumcarbonatmethode. Das Erz wird wie bei der vorigen Methode in Lösung gebracht und alles etwa vorhandene Eisenchlorür durch Kochen mit Salpetersäure in Chlorid umgewandelt. Nun setzt man zu der Lösung so viel Ammonchlorid, dass auf 1 Thl. vorhandenes MnO mindestens 20 Thle. Ammonchlorid kommen — bei Erzen von unbekannter Zusammensetzung, insbesondere Spatheisensteinen, kann man 5 g Ammonchlorid auf 1 g gelöstes Erz rechnen. — verdünnt mit Wasser so weit, dass auf jedes Gramm verwendeten Erzes mindestens $^1/_4$ l Flüssigkeit kommt, und neutralisirt mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumcarbonat soweit es angeht, ohne dass ein bei längerem Umrühren bleibender Niederschlag entsteht, doch bis zur beginnenden Trübung der Flüssigkeit, übrigens unter denselben Vorsichtsmaassregeln, wie bei der oben (S. 194) beschriebenen Neutralisation mit Natriumcarbonat. Dann erhitzt man langsam bis zum Sieden, erhält einige Zeit im Sieden, bis die Kohlensäure vollständig ausgetrieben ist, lässt den aus Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure bestehenden Niederschlag sich absetzen, decantirt die noch heisse Flüssigkeit durch ein Filter und wäscht schliesslich mit kochendem, etwas ammonchloridhaltigem Wasser aus, bis beim Eindampfen und Glühen eines Tropfens auf dem Platinblech kein Rückstand mehr bleibt. Der Niederschlag wird wie bei der Acetatmethode behandelt; das Filtrat (welches bei richtiger Arbeit schwach sauer reagiren und farblos aussehen muss) wird nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure in einer Porcellanschale auf einen kleinen Rest eingeengt und dann heiss mit wenig Ammoniak (bis zur schwach alkalischen Reaction) versetzt, wodurch häufig noch kleine Mengen Eisenoxyd oder Thonerde ausgefällt werden. Man filtrirt rasch, erhitzt das manganhaltige Filtrat in einem Becherglase zum Sieden, setzt gelbliches kohlensäurefreies Schwefelammonium hinzu, kocht 10 Minuten lang, lässt etwas abkühlen, setzt noch einige Tropfen Schwefelammonium hinzu, so dass die Flüssigkeit stark nach demselben riecht, lässt kurze Zeit absitzen, filtrirt rasch durch ein doppeltes Filter und wäscht mit schwefelammonhaltigem Wasser aus. Der Niederschlag von Mangansulfür, welcher fleischroth oder (bei starkem Kochen) grünlich aussieht, wird getrocknet, in einen Tiegel mit durchlochtem Deckel gebracht, die Filterasche wird darauf geschüttet, der Tiegelinhalt mit Schwefelblumen bestreut und im Wasserstoffstrome anfangs gelinde, später stark geglüht. Man bedient sich dazu des in Fig. 59 (a. f. S.) abgebildeten Apparats. Aus dem links ersichtlichen Kipp'schen Wasserstoffentwicklungsapparate (an dessen Stelle auch ein einfacherer Apparat wie z. B. in Fig. 57 benutzt werden kann) geht das Gas durch die Waschflasche *a* mit concentrirter Schwefelsäure, den Chlorcalciumapparat *b* nach dem das Schwefelmangan enthaltenden sogenannten Rose'schen Tiegel *c* mit durchlochtem Deckel und gekrümmtem Rohre *d*,

welches mit einer Scheibe auf dem Deckel ruht und mit seinem Ende in den Tiegel hineinragt. Man sorge dafür, dass der ganze Apparat und insbesondere auch der Tiegel mit Wasserstoffgas angefüllt ist, ehe die Flamme unter demselben entzündet wird. Nach beendigtem Glühen lässt man den Tiegel im Wasserstoffstrome bis auf etwa 100°, dann im Exsiccator vollends erkalten. Das zurückbleibende Mangansulfür enthält 63,15 Proc. Mn = 81,54 Proc. MnO. — Das schwefelammoniumhaltige vom Manganniederschlage ablaufende Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht und zur Absonderung des ausgeschiedenen Schwefels filtrirt. Dann bestimmt man Calcium und Magnesium wie bei der Acetatmethode. Da jedoch Ammonium-Magnesium-Phosphat in der ammonchloridreichen Flüssigkeit sich

Fig. 59.



in einigermaassen beträchtlichen Mengen löst, so ist es sehr empfehlenswerth, nach der Fällung des Calciums die Lösung einzudampfen, zur Entfernung der Ammonsalze zu glühen, den Rückstand in wenig verdünnter Salzsäure zu lösen und erst dann die Magnesia unter Zusatz von Ammoniak durch Natriumphosphat auszufällen [1]).

Auffindung und Bestimmung von Kupfer, Blei, Arsen Antimon. Erze, in welchen Verbindungen der genannten Metalle vorkommen, müssen in concentrirter Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst werden. Bleibt dabei ein gefärbter Rückstand, so wird der-

[1]) Eine maassanalytische, für gewisse Zwecke sehr geeignete, Manganbestimmung ist im Anhange beschrieben.

selbe, wie oben beschrieben, durch Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat, dem man jedoch $^1/_6$ Salpeter zugesetzt hat, aufgeschlossen. Bekanntlich sind sämmtliche vier Metalle durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbar, würden sich also, bevor die übrigen Bestandtheile bestimmt werden, auf Grund dieses Verhaltens gemeinschaftlich aus der Lösung abscheiden und nach Befinden von einander trennen lassen. In der That ist ein solches Verfahren zulässig und vielfach angewendet. Eine Fällung durch Schwefelwasserstoff aus eisenchloridreichen Lösungen ist aber einestheils eine ziemlich unangenehme und zeitraubende Arbeit in Folge des Umstandes, dass, wenn nicht zuvor das Eisenchlorid durch ein anderes Reductionsmittel in Chlorür umgewandelt wurde, eine grosse Menge Schwefel ausgeschieden wird, welcher oft den Hauptbestandtheil des Niederschlags ganz verdeckt, und dass für die spätere Verarbeitung der Lösung nach beendigter Filtration erst wieder der gelöste Schwefelwasserstoff ausgetrieben und das Eisenchlorür vollständig in Chlorid umgewandelt werden muss; anderentheils ist die Menge jener Metalle in den Eisenerzen meistens eine so geringe und ihr Einfluss auf die Verwendbarkeit der letzteren ein so untergeordneter, dass eine genaue quantitative Bestimmung überhaupt selten erforderlich wird. Um also bei Anwesenheit der betreffenden Metalle in der Lösung des Erzes die anfängliche Fällung durch Schwefelwasserstoff umgehen und trotzdem die übrigen Bestandtheile des Erzes, unter Umständen die in Rede stehenden Metalle selbst, mit ausreichender Genauigkeit bestimmen zu können, fragt es sich zunächst, wie sich dieselben bei den beiden beschriebenen, die Grundlage fast aller Eisenerzuntersuchungen bildenden Trennungsmethoden des Eisenoxyds nebst Thonerde vom Manganoxydul u. s. w. verhalten.

Kupfer wird bei der Acetatmethode unvollständig gefällt, während es bei der Ammoniumcarbonatmethode mit einer auch für die quantitative Bestimmung desselben in Eisenerzen ausreichenden Vollständigkeit neben dem Mangan in Lösung bleibt [1]).

Blei wird durch die Acetatmethode unvollständig, durch die Ammoniumcarbonatmethode erst bei Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zu dem schwach sauren Filtrate mit den Resten des Eisens annähernd vollständig ausgefällt.

Antimon und Arsen werden bei beiden Methoden vollständig mit dem Eisen ausgefällt.

Aus diesem Verhalten ergiebt sich der Gang der Untersuchung bei dem Vorkommen dieser Metalle von selbst. Will man z. B. aus einer kupferhaltigen Erzlösung Mangan, nicht aber das Kupfer quantitativ bestimmen, so kann man zur Trennung des Mangans vom Eisen jede der beiden Methoden anwenden; bei der Acetatmethode wird das Mangan ohne

---

[1]) Von 0,036 g Kupferoxyd, welche in Salzsäure gelöst und zu einer 1 g Eisen enthaltenden Lösung gesetzt wurden, fanden sich nach Anwendung der Ammoniumcarbonatmethode in dem Filtrate 0,0355 g.

Weiteres durch Brom ausgefällt, bei der Ammoniumcarbonatmethode dagegen muss zuerst das Kupfer nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgeschieden werden. Dieser letztere Weg wird auch eingeschlagen, wenn das Kupfer quantitativ bestimmt werden soll. Die schwefelwasserstoffhaltige Lösung wird erwärmt, das Kupfersulfid filtrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und entweder im Wasserstoffstrome (S. 198), sonst aber auch im bedeckten Porcellantiegel ohne Wasserstoff geglüht. In beiden Fällen enthält der Rückstand 79,85 Proc. metallisches Kupfer. Sollen alkalische Erden bestimmt werden, so ist stets eine Ausfällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff aus der sauren Lösung nothwendig, nachdem das Eisen abfiltrirt ist; bei Gegenwart von Zink, Kobalt, Nickel ist ein starkes Ansäuern mit Salzsäure erforderlich, damit nicht diese Metalle mit ausgeschieden werden. — Bei Gegenwart von Blei ist die Ammoniumcarbonatmethode vorzuziehen, da bei dieser dasselbe schliesslich mit dem Reste des Eisens durch Ammoniak ausgefällt wird, sofern man nicht schon vorher durch Schwefelsäure alles Blei abgeschieden und bestimmt hat. Meistens dürfte es jedoch, auch zu quantitativer Bestimmung des Bleies, bequemer sein, den Niederschlag von Eisenoxyd, Bleioxyd etc. wieder zu lösen, durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure, Eindampfen im Wasserbade bis auf einen kleinen Rest, Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Alkohol das Bleisulfat auszufällen, mit Alkohol auszuwaschen, im Porcellantiegel zu glühen (Niederschlag und Filter getrennt) und als Bleisulfat mit 68,29 Proc. Pb zu wägen. — Arsen und Antimon beeinflussen die Bestimmung von Mangan und alkalischen Erden bei keiner der beiden Methoden; sollen jedoch diese Körper selbst quantitativ bestimmt werden, so ist eine Trennung vom Eisen durch Schwefelwasserstoff nicht wohl zu umgehen. Man benutzt für diesen Zweck eine Lösung von mindestens 10 g Erz in Königswasser, dampft zur Verjagung der Salpetersäure zur Trockne, löst in wenig Salzsäure, verdünnt mit Wasser soweit es angeht, ohne dass sich Antimonsalz ausscheidet (bei raschem Zusatze der ganzen Menge Wasser findet weniger leicht Ausscheidung statt als bei allmäligem Zusatze), reducirt das Eisenchlorid durch Erhitzen mit schwefliger Säure bis zur Austreibung der überschüssigen schwefligen Säure, leitet Schwefelwasserstoff ein, erwärmt auf ca. 70°, lässt 12 Stunden absitzen, filtrirt, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus und trennt Arsen beziehentlich Antimon von etwa gegenwärtigem Kupfersulfid oder Bleisulfid durch gelindes Erwärmen des Niederschlages mit Ammoniumsulfid- oder (bei Gegenwart von Kupfersulfid) mit Natriumsulfidlösung. Bei Abwesenheit von Antimon fällt man durch Ansäuern der schwefelhaltigen Lösung das Arsensulfid aus, filtrirt, oxydirt den Rückstand, indem man ihn mit einer concentrirten Lösung von Kaliumchlorat in Wasser erwärmt und dann allmälig Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzufügt; wenn alles Arsen gelöst ist, concentrirt man durch Abdampfen, übersättigt mit Ammoniak, setzt $^1/_4$ Volumen Alkohol hinzu (wodurch keine Trübung

entstehen darf) und fällt schliesslich durch Ammonmagnesiumchloridlösung die Arsensäure aus. Nach zweitägigem Stehen im gut bedeckten Glase sammelt man den Niederschlag auf einem bei 105° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser aus, trocknet bei 105° und wägt als Ammonium-Magnesium-Arseniat mit 39,49 Proc. As. Enthält das Erz Antimon, aber kein Arsen, so kann man durch Ansäuern der Lösung des Antimonsulfids in Ammoniumsulfid (Natriumsulfid) dasselbe ausfällen, den ausgewaschenen (und bei Gegenwart von viel Schwefel mit Schwefelkohlenstoff behandelten) Niederschlag in einem gewogenen Porcellantiegel trocknen, durch einige Tropfen rauchende Salpetersäure oxydiren, zur Austreibung der Schwefelsäure schwach glühen und als Antimon-Antimoniat mit 79,22 Proc. Sb wägen. Sind dagegen Arsen und Antimon neben einander vorhanden, so behandelt man zunächst die Lösung derselben in Ammonium- oder Natriumsulfid in ganz derselben Weise wie für die Arsenbestimmung, fügt jedoch später zu der unter Zusatz von Kaliumchlorat dargestellten salzsauren Lösung Weinsteinsäure, bevor man Ammoniak zusetzt, um dann die Arsensäure durch Magnesiumlösung zu fällen; in das von dem Arsenniederschlage ablaufende Filtrat wird wiederum, nachdem es mit Salzsäure angesäuert worden ist, Schwefelwasserstoff geleitet, das gefällte Antimonsulfid wird wie oben behandelt.

Auffindung und Bestimmung des Chroms. Kleine Mengen Chromoxyd gehen beim Behandeln des Erzes mit Salzsäure oder beim Aufschliessen desselben mit Kaliumnatriumcarbonat bisweilen in Lösung. Der eigentliche Chromeisenstein aber (Chromoxyd-Eisenoxydul, Cr_2FeO_4) ist durch Säuren gar nicht, durch Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat sehr schwierig aufschliessbar. Am bequemsten gelingt die Auflösung, wenn man ihn ($^1/_2$ bis 1 g) im äusserst feingepulverten und geschlämmten Zustande mit einer concentrirten wässerigen Lösung der sechs- bis achtfachen Menge Kaliumwasserstofffluorid im Platintiegel zur Trockne eindampft, den Rückstand erst ganz gelinde, dann 45 Minuten zur dunklen Rothgluth erhitzt, die Schmelze mehrmals im Platintiegel mit Salzsäure bis zur völligen Zersetzung der Fluorverbindungen und Austreibung des Fluorwasserstoffs abdampft und schliesslich in verdünnter Salzsäure löst. Bleibt hierbei ein Rückstand, so wird er abfiltrirt, getrocknet und abermals derselben Behandlung unterworfen. Die Lösung neutralisirt man mit Natriumcarbonat bis zur beginnenden Trübung, setzt auf 1 g Erz 1 g Natriumacetat hinzu, erhitzt gelinde zum Sieden und leitet während desselben mindestens 30 Minuten lang Chlorgas ein (durch Erwärmen von Braunstein mit der vierfachen Menge Salzsäure in einem Kolben dargestellt) [1]. Von Zeit zu Zeit fügt man einige Tropfen Natrium-

[1] Der ebenfalls empfohlene und allerdings bequemere Zusatz von Brom statt des Chlors ist nach meinen Beobachtungen bei grossem Chromgehalte weniger zuverlässig.

carbonatlösung zur Flüssigkeit, um dieselbe annähernd neutral zu erhalten, und ersetzt das verdampfende Wasser. Eisenoxyd, Thonerde und Manganhyperoxyd werden hierdurch gefällt und lassen sich in der früher beschriebenen Weise trennen; Chrom bleibt als Chromsäure in Lösung. Man filtrirt und wäscht mit heissem acetathaltigem Wasser aus. Das Filtrat wird nach Zusatz von Salzsäure und Alkohol mehrmals zur Trockne eingedampft, wobei die Chromsäure zu Oxyd reducirt wird, der Rückstand mit Wasser oder verdünnter Salzsäure gelöst und in Siedhitze mit Ammoniak in geringem Ueberschusse versetzt. Den entstehenden grünlichen Niederschlag wäscht man nach dem Absitzen mehrere Male durch Decantiren mit heissem Wasser, dann auf dem Filter vollends aus, glüht ihn im Porcellantiegel unter allmäligem Erhitzen und wägt ihn als Chromoxyd. Enthielt das Erz aber Calcium oder Magnesium, so fällt ein nicht unbeträchtlicher Theil derselben mit dem Chromoxyd nieder, so dass bei einigermaassen erheblichen Mengen derselben mindestens eine zweimalige Fällung erforderlich ist; Calcium allein lässt sich genauer vor dem Chromoxyd durch Schwefelsäure aus der stark alkoholischen Flüssigkeit ausfällen und nach dem Auswaschen mit Alkohol und gelindem Glühen als Calciumsulfat bestimmen. Ist aber gleichzeitig Magnesium vorhanden und die Menge des Chroms gering gegenüber der Menge der alkalischen Erden, so dampft man das chromsäurehaltige Filtrat nach Zusatz von Salpetersäure (ohne Zusatz von Salzsäure) ein, vermischt den Rückstand mit der vierfachen Menge Natriumkaliumcarbonat, schmilzt im Platintiegel und zieht die Schmelze mit heissem Wasser aus, wobei die Chromsäure in Lösung geht und sich in der beschriebenen Weise bestimmen lässt, während Calcium und Magnesium als Carbonate zurückbleiben. Man löst die letzteren nach dem Auswaschen in Salzsäure und trennt sie in der üblichen Weise. — Kieselsäure und Alkalien können bei dieser Methode nur durch die Differenz gefunden werden. Will man sie direct bestimmen, so muss der Chromeisenstein in anderer Weise aufgeschlossen werden; und zwar gelingt das Aufschliessen zu diesem Zwecke nach Manzavinos leicht, wenn man ihn mit der vier- bis fünffachen Menge Baryumhydroxyd in dunkler Rothgluth bei Luftzutritt im schräg stehenden Platintiegel schmilzt, die Schmelze in Salzsäure löst, das überschüssige Baryumsalz durch Schwefelsäure ausfällt und die Lösung wie oben beschrieben behandelt. Freilich wird der Platintiegel dabei etwas angegriffen.

Auffindung und Bestimmung von Zink, Kobalt, Nickel. Wenn Eisen und Thonerde durch Fällung nach einer der beiden oben beschriebenen Methoden vom Mangan getrennt sind, bleiben Zink, Kobalt und Nickel mit dem Mangan in Lösung. War die Acetatmethode angewendet, so leitet man in die essigsaure, erwärmte Lösung (unter Umständen nach Zusatz von noch einigen Tropfen concentrirter Essigsäure) anhaltend Schwefelwasserstoff, wodurch Zinksulfid vollständig, Kobaltsulfid und Nickelsulfid nur dann gefällt werden, wenn es an freier Essigsäure fehlt. Der Niederschlag von Zinksulfid wird mit Wasser, dem

man etwas Essigsäure und Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt hat, ausgewaschen, getrocknet, in derselben Weise wie Mangansulfür (Seite 198) im Wasserstoffstrome geglüht und als Zinksulfid mit 67,03 Proc. Zn gewogen [1]). Aus dem Filtrate fällt man, wenn Kobalt und Nickel nicht zugegen sind, das Mangan nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs durch Brom wie gewöhnlich; bei Anwesenheit wägbarer Mengen von Kobalt oder Nickel dagegen scheidet man diese gemeinschaftlich mit dem Mangan aus der mit Ammoniak in geringem Ueberschusse versetzten Lösung durch gelbliches Schwefelammonium in einem Kolben aus, verkorkt den letzteren (welcher bis an den Hals gefüllt sein muss), lässt 24 Stunden absitzen, filtrirt rasch und wäscht mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus. Im Filtrate trennt man die alkalischen Erden wie gewöhnlich (Seite 195); der Niederschlag der Schwefelmetalle aber wird mit ganz verdünnter Salzsäure (1 Thl. Säure auf 6 Thle. Wasser) behandelt, wodurch Mangan vollständig gelöst wird, während Kobaltsulfid und Nickelsulfid zurückbleiben. Mangan wird aus seiner Lösung am einfachsten wieder durch Ammoniak und Schwefelammonium gefällt und als Sulfür bestimmt; das Filter, welches die beiden anderen Metalle enthält, wird im Tiegel eingeäschert, der Rückstand mit starker Salpetersäure behandelt, eingedampft und stark geglüht, wobei man etwas trocknes Ammoniumcarbonat zusetzt. Es hinterbleibt dann, falls Kobaltsulfid gefällt war, metallisches Kobalt, falls Nickelsulfid zugegen war, Nickeloxydul. Da beide Metalle nur in Spuren in den Eisenerzen aufzutreten pflegen, würde eine Trennung derselben von einander ohne Werth sein. — War die Ammoniumcarbonatmethode angewendet, so fügt man zu der schwach ammoniakalischen Flüssigkeit, welche Mangan, Zink u. s. w. enthält, Natriumacetat und Essigsäure, leitet Schwefelwasserstoff ein und verfährt wie oben.

Auffindung und Bestimmung des Bariums. Findet sich Schwerspath oder auch ein durch Säuren zersetzbares Bariumsalz neben schwefelsauren Verbindungen im Erze, so hinterbleibt das Bariumsulfat beim Lösen oder Aufschliessen des Erzes bei der Kieselsäure. Man wägt beide Körper nach dem Glühen und erhitzt sie vorsichtig im Platintiegel mit etwas Ammonfluorid, wobei die Kieselsäure verflüchtigt wird, Bariumsulfat zurückbleibt. Noch genauere Resultate erhält man, wenn man den beim Behandeln des Erzes mit Salzsäure hinterbleibenden Rückstand mit der fünf- bis sechsfachen Menge Natriumkaliumcarbonat schmilzt, mit Wasser ohne Säurezusatz auszieht, in der Flüssigkeit, welche alle Schwefelsäure und den grössten Theil der Kieselsäure an Alkalien gebunden enthält, die Kieselsäure in gewöhnlicher Weise abscheidet, den Rückstand

[1]) Steht der betreffende Apparat nicht zu Gebote, so kann man den Niederschlag in Salzsäure lösen, durch Zusatz eines geringen Ueberschusses von Natriumcarbonat in Siedhitze Zinkcarbonat ausfällen und nach mässigem Glühen als Zinkoxyd mit 80,26 Proc. Zn wägen.

aber, welcher Bariumcarbonat sowie etwa sonstige bei der früheren Behandlung des Erzes ungelöst gebliebene Metalloxyde neben einem Theile der Kieselsäure enthält, in Salzsäure löst, die Kieselsäure durch Eindampfen etc. abscheidet, dann das Barium aus der schwach sauren Lösung durch Schwefelsäure in Siedhitze ausfällt, nach dem Absitzen mit heissem Wasser mehrmals durch Decantiren, dann auf dem Filter so lange auswäscht, bis das Filtrat von Silberlösung nicht mehr getrübt wird, trocknet, im Porcellantiegel vom Filter getrennt glüht und als Bariumsulfat mit 65,67 Proc. BaO wägt. — Ist dagegen das Erz frei von Schwefelsäure, so dass beim Lösen desselben auch alles Barium gelöst wird, so fällt man dasselbe durch Schwefelsäure in der soeben beschriebenen Weise aus, und zwar entweder (was am bequemsten sein dürfte) sofort nach beendigter Lösung (in diesem Falle pflegt jedoch der Niederschlag etwas eisenoxydhaltig zu sein), oder nach beendigter Ausfällung des Eisenoxyds und der Thonerde; oder endlich nach der Abscheidung des Mangans, aber vor der Fällung des Calciums. Enthält die Lösung zugleich Blei, so wird dasselbe vor der Fällung des Bariums abgeschieden, sei es durch Schwefelwasserstoff oder durch Ammoniumcarbonat und Ammoniak mit dem Eisen.

Auffindung und Bestimmung der Titansäure. Behandelt man ein titansäurehaltiges Erz mit Salzsäure oder schliesst man dasselbe wie gewöhnlich durch Natriumkaliumcarbonat auf, so pflegt ein kleinerer Theil der Titansäure bei der Kieselsäure zurückzubleiben, die grössere Menge aber in Lösung zu gehen und bei Anwendung der Acetatmethode mit dem Eisenoxyd und der Thonerde gefällt zu werden. Die bei der Kieselsäure zurückgebliebene Menge lässt sich ermitteln, wenn man nach dem Glühen und Wägen des Rückstandes durch Ammoniumfluorid die vorhandene Kieselsäure verflüchtigt; Titansäure hinterbleibt dann als weisse oder bräunliche Substanz. Den durch Acetat erhaltenen Niederschlag aber trocknet man und trägt ihn in kleinen Portionen, nachdem er vom Filter entfernt und dieses eingeäschert ist, in die 15fache Menge Monokaliumsulfat ein, welches in einem geräumigen Platintiegel bei gelinder Wärme geschmolzen ist. Wenn das Eintragen beendet ist, erhitzt man allmälig stärker, jedoch mit der nöthigen Vorsicht, um ein Ueberschäumen zu verhüten und erhält schliesslich den Tiegel so lange in dunkler Rothgluth (1 bis 3 Stunden), bis die Entwickelung schwefelsaurer Dämpfe fast ganz aufgehört und die Masse eine dickflüssige Beschaffenheit angenommen hat. Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze unter öfterem Umrühren mit viel kaltem Wasser (mindestens der 50fachen Menge von dem Gewichte des verwendeten Monokaliumsulfats), wobei sie sich, sofern die Aufschliessung vollständig war, nach Verlauf von 1 bis 3 Tagen vollständig klar lösen muss (etwaige Spuren von Kieselsäure aus der Filterasche bleiben zurück). In die klare Lösung leitet man Schwefelwasserstoff zur Reduction des vorhandenen Eisenoxyds und kocht dann, ohne den ausgeschiedenen Schwefel abzufiltriren (nur

wenn Schwefelmetalle ausgefällt sein sollten, würde eine Filtration erforderlich sein), die Flüssigkeit mindestens eine Stunde lang in einem geräumigen Kolben, während man ununterbrochen Kohlendioxyd hindurchleitet (Fig. 57 a. S. 189), um eine Oxydation des Eisenoxyduls durch atmosphärische Luft und dadurch bewirkte Ausfällung basischen Eisensalzes zu verhüten. Das verdunstende Wasser muss von Zeit zu Zeit ersetzt werden. Alle Titansäure wird hierdurch als Hydrat ausgefällt; man filtrirt, prüft durch erneutes Kochen, ob die Ausscheidung beendet ist, wäscht mit reinem Wasser aus, trocknet, glüht unter Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat zur Entfernung jeder Spur Schwefelsäure und wägt die hinterbleibende Titansäure, welche bei mässigem Glühen weiss, bei starkem Glühen bräunlich aussieht. Das erhaltene Filtrat kann zur Bestimmung von Eisen und Thonerde benutzt werden.

Bestimmung der Alkalien. Obschon Spuren von Alkalien sich in vielen Erzen finden, ist die Menge derselben doch nur selten eine solche, dass eine quantitative Bestimmung erforderlich erscheint. Bei Ausführung derselben darf selbstverständlich das Erz nicht durch Schmelzen mit Alkalicarbonat aufgeschlossen werden, sondern der beim Behandeln mit Salzsäure hinterbleibende Rückstand wird, sofern er nicht aus reiner Kieselsäure bestehen sollte, mit Flusssäure oder der achtfachen Menge Ammonfluorid bis zur Verflüchtigung des Siliciumfluorids vorsichtig erhitzt, dann mit Salzsäure bis zur vollständigen Lösung digerirt. Man fällt nun durch die Acetatmethode, aber unter Anwendung von Ammoniumcarbonat und Ammoniumacetat statt der Natriumsalze Eisenoxyd, Thonerde, Phosphorsäure, Arsensäure etc.; durch Ammoniumsulfid, Mangan, beziehentlich Zink, Kobalt, Nickel, Kupfer, welche in bekannter Weise getrennt werden können [1]); in dem von den Sulfiden ablaufenden Filtrate wird, nachdem durch Erhitzen mit Salzsäure der Ammoniumsulfidüberschuss zersetzt, der Schwefelwasserstoff ausgetrieben und der Schwefel abfiltrirt ist, das Calcium durch Ammoniumoxalat und Ammoniak abgeschieden (Seite 195). Das Filtrat, welches das Magnesium und die Alkalien enthält, wird zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Entfernung der reichlich vorhandenen Ammoniumsalze geglüht, in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak versetzt und das Magnesium durch einen möglichst geringen Ueberschuss von reinem Ammoniumphosphat ausgefällt. Nach dem Absitzen wird filtrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, die Lösung zur Austreibung des überschüssigen Ammoniaks anhaltend erwärmt oder eingedampft, mit Eisenchloridlösung versetzt bis sie gelblich erscheint, mit Ammoniumcarbonat neutralisirt, gekocht, wodurch Eisenoxyd nebst der gesammten überschüssig zugesetzten Phosphorsäure niedergeschlagen werden (der

[1]) Eine Fällung sämmtlicher Metalle incl. des Eisens durch Ammonsulfid ist weniger empfehlenswerth, da die Fällung und das Auswaschen grosser Mengen von Eisensulfid grosse Unbequemlichkeiten bietet.

Niederschlag muss bei hinreichender Menge zugesetzten Eisenchlorids rothbraun aussehen); nach dem Filtriren und Auswaschen wird das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht. Es bleiben hierbei nur die Alkalien (als Chloride) zurück. Ist nur Kalium- oder Natriumchlorid zugegen, so bedarf es keines weiteren Verfahrens; sind aber beide Salze anwesend und hält man eine getrennte Bestimmung für nothwendig — ein Fall, welcher selten vorkommen wird —, so löst man, nachdem beide Salze gemeinschaftlich gewogen sind, in ganz wenig Wasser auf, setzt Platinchlorid im Ueberschusse hinzu, dampft bei gelinder Wärme (unter Siedhitze) bis fast zur Trockne ein, fügt Weingeist zu dem Rückstande, lässt einige Stunden bedeckt stehen, filtrirt auf ein bei 130° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit Weingeist aus, trocknet wieder bei 130° und wägt das zurückbleibende Kaliumplatinchlorid (entsprechend 30,56 Proc. Kaliumchlorid). Die Differenz giebt den Natriumchloridgehalt.

Bestimmung der Phosphorsäure. Bei den tief eingreifenden, nachtheiligen Einflüssen, welche ein Phosphorgehalt des Eisens auf seine physikalischen Eigenschaften ausübt und in Rücksicht auf die Thatsache, dass der Phosphorgehalt der Erze bei der Verhüttung im Hochofen fast ungeschmälert an das Eisen übergeht, ist die Ermittelung des Phosphorsäuregehalts eines Erzes eine der wichtigsten Aufgaben für die Bestimmung seines Werthes und seiner Verwendbarkeit für Darstellung bestimmter Eisensorten. Man verwende von Rasenerzen und ähnlichen phosphorsäurereicheren Vorkommnissen circa 1 g, von Sphärosideriten, Kohleneisenerzen etc. 1 bis 2 g, reineren Roth-, Braun- und Magneteisenerzen 2 bis 3 g. Zur Lösung des Erzes verwende man pro 1 g Erz ein Gemisch aus 6 ccm Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht und 6 ccm Salzsäure, digerire damit längere Zeit in der Wärme (wobei unter Umständen noch etwas Säure zugesetzt wird, falls die Zersetzung schwierig von statten gehen sollte) und dampfe im Wasserbade zur Trockne. Dann befeuchte man den Rückstand wieder mit etwa 5 ccm Salpetersäure pro 1 g Erz, erwärme einige Zeit damit, verdünne mit der gleichen Menge Wasser, filtrire und wasche mit möglichst wenig Wasser aus. In den allermeisten Fällen werden hierbei die Phosphate vollständig zersetzt und gelöst werden, selbst dann, wenn die Farbe des Rückstandes noch auf das Vorhandensein ungelösten Eisenoxyds schliessen lassen sollte; fürchtet man jedoch, dass der Rückstand phosphorsäurehaltig sein könnte, so schliesst man ihn durch Schmelzen auf, scheidet die Kieselsäure durch Eindampfen der in Wasser aufgeweichten Schmelze mit Salpetersäure ab, löst wieder in Salpetersäure und bringt das Filtrat, sofern eine qualitative Prüfung das Vorhandensein von Phosphorsäure in demselben nachweisen sollte, entweder zu dem schon vorhandenen oder behandelt es für sich und vereinigt später die Niederschläge. — Die phosphorsäurehaltige, salpetersaure Lösung wird zunächst durch Eindampfen auf ein möglichst kleines Volumen eingeengt (auf 1 g Erz höchstens 20 ccm Flüssigkeit)

und dann nach einer der beiden folgenden Methoden, der sogenannten Ammoniummolybdat- oder der sogenannten Kaliummolybdatmethode behandelt.

Ueber die Wahl einer von beiden entscheidet die Beantwortung der Frage, ob es mehr darauf ankommt, eine ganz genaue oder eine rasche Bestimmung zu erhalten. Das als Ammoniummolybdatmethode benannte Verfahren giebt durchaus scharfe Bestimmungen, erfordert aber einen Zeitraum von 2 bis 3 Tagen; das als Kaliummolybdatmethode bezeichnete Verfahren lässt sich in 4 bis 6 Stunden, das Lösen des Erzes eingerechnet, ausführen, giebt aber Resultate, die um $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ des wirklichen Phosphorsäuregehalts zu differiren pflegen, und bei sehr kleinen Mengen von Phosphorsäure noch erheblichere Abweichungen zeigen können. Je grösser das Verhältniss des in der Lösung anwesenden Eisens zur Phosphorsäure ist, desto weniger zuverlässig fallen im Allgemeinen die Resultate aus, und es eignet sich die Kaliummolybdatmethode deshalb mehr für die Untersuchung phosphorhaltiger Rasenerze etc., deren Eisengehalt sich in mittleren Grenzen bewegt, als eisenreicher und phosphorarmer Magnet- oder Rotheisenerze. In der Praxis ist sie für die Werthbestimmung eines der erstgenannten Erze in Rücksicht auf den weit rascheren Erfolg empfehlenswerth. Denn die Differenz, ob ein Erz 2 Proc. oder 2,1 Proc. P_2O_5 enthält, ist für die Verwendung desselben ohne Belang.

a. *Ammoniummolybdatmethode* (von Sonnenschein). Man bereitet sich eine geeignete Fällungsflüssigkeit, indem man 150 g käufliches Ammoniummolybdat in 1 Liter destillirtem Wasser löst, die Flüssigkeit nach und nach in 1 Liter Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht eingiesst, einige Tage stehen lässt und filtrirt. Die stark saure, concentrirte, nach der oben gegebenen Vorschrift bereitete Eisenlösung versetzt man mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit so lange es angeht, ohne dass eine bleibende Trübung entsteht; oder, falls ausnahmsweise eine genügende Menge überschüssiger Salpetersäure nicht vorhanden sein sollte, mit einigen Cubikcentimern einer gesättigten Lösung von Ammoniumnitrat; von der Ammoniummolybdatlösung erwärmt man ca. 25 ccm in einem Becherglase auf etwa 40° und setzt nun die ebenfalls auf diese Temperatur erwärmte Eisenlösung in einzelnen Portionen unter Umrühren zu der Molybdänflüssigkeit. Alsdann lässt man 12 Stunden an einem warmen Orte (nicht über 45°) stehen, nimmt eine kleine Probe heraus, prüft sie durch Zusatz von dem gleichen Volumen Molybdänlösung und Stehenlassen während einiger Stunden, ob alle Phosphorsäure ausgefällt oder erneuter Zusatz der Fällungsflüssigkeit erforderlich ist, filtrirt, wenn man sich von der beendigten Fällung überzeugt hat, durch ein kleines Filter, wäscht den gelben Niederschlag im Becherglase mehrmals durch Decantiren mit einer Lösung von 15 bis 20 Theilen Ammoniumnitrat in 100 Theilen Wasser, anfänglich unter Zusatz von $^1/_{30}$ Volumen Salpetersäure, aus, bis alles Eisen entfernt ist, löst ihn alsdann

in möglichst wenig Ammoniakflüssigkeit, giesst die Flüssigkeit durch das benutzte Filter in ein frisches Becherglas, wobei auch die auf dem Filter befindlichen Theile des Niederschlages sich lösen, und wäscht das Filter mit verdünntem Ammoniak (1 Theil Ammoniak auf 3 Theile Wasser) aus. Die klare Lösung wird mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt (nicht so viel, dass eine Trübung entsteht), dann mit Ammonmagnesiumchloridlösung in einigem Ueberschusse versetzt. Nach einiger Zeit setzt man noch etwas Ammoniakflüssigkeit hinzu, lässt 12 Stunden in der Kälte stehen, filtrirt, wäscht mit verdünntem Ammoniak (1 Theil Ammoniak auf 3 Theile Wasser) aus, bis das Filtrat durch Silberlösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure nicht mehr getrübt wird, trocknet, glüht den Niederschlag vom Filter getrennt in einem Platintiegel bei aufgelegtem Deckel erst ganz gelinde, zuletzt stark, verbrennt das in Stücken zerschnittene Filter nach und nach in der Höhlung des Deckels eines Platintiegels, bis der Rückstand weiss geworden ist, schüttet denselben zu dem Niederschlage und glüht nochmals. Sollte der Rückstand nicht rein weiss sein, so wird er mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet und nach dem Verdampfen derselben bei abgenommenem Deckel nochmals geglüht. Derselbe, aus Magnesiumpyrophosphat bestehend, enthält 63,96 Proc. Phosphorsäure = 27,95 Proc. Phosphor.

Das Verfahren lässt sich, wenn auch bei grösseren Mengen Phosphorsäure mit nicht ganz so zuverlässigen Resultaten, abkürzen, wenn man den gelben durch Ammoniummolybdat erhaltenen Niederschlag, ohne ihn wieder zu lösen, trocknet und wägt (Finkener's Methode). Zu diesem Ende wird derselbe nach dem Auswaschen in einen gewogenen Porcellantiegel gespritzt, eingedampft, ganz gelinde (150 bis 200°) zur Austreibung des Krystallwassers und Ammoniumnitrats auf einem Drahtgeflechte über der Lampe erhitzt, bis ein über den Tiegel gehaltenes Uhrgläschen nicht mehr von verflüchtigtem Ammonsalze beschlägt, dann über Schwefelsäure getrocknet und im bedeckten Tiegel gewogen. Sollten an dem Filter kleine Mengen des Niederschlages haften geblieben sein, so löst man dieselben in Ammoniak, setzt dem Filtrate Salpetersäure bis zur sauren Reaction zu, concentrirt durch Abdampfen und vereinigt den Rückstand mit dem im Tiegel befindlichen Niederschlage. Derselbe enthält nach Verjagung des Wassers und Ammoniumnitrats 3,794 Proc. Phosphorsäure = 1,657 Proc. Phosphor [1]). Es ist leicht einzusehen, dass dieses letztere Verfahren, bei welchem man für dieselbe Menge Phosphorsäure ein bedeutend grösseres Gewicht des Niederschlages erhält als bei dem Wiederauflösen und der Fällung durch Magnesiumsalz, besonders dann sich empfiehlt, wenn die Gesammtmenge der vorhandenen Phosphorsäure überhaupt nur gering ist.

Bei Gegenwart von Arsensäure in der Erzlösung fällt dieselbe, sowohl bei der Fällung durch Ammoniummolybdat als auch später durch

---

[1]) R. Finkener, Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 1878, S. 1638.

die Magnesiumlösung zum grössten Theile mit der Phosphorsäure nieder. In sehr vielen Fällen wird bei der gewöhnlich sehr geringen Menge der Arsensäure diese Differenz vernachlässigt werden können; kommt es jedoch auf eine sehr genaue Bestimmung an, so löst man den durch Molybdänsäurelösung erhaltenen gelben Niederschlag in Ammoniak, sättigt die Lösung mit reinem Schwefelwasserstoff, erwärmt nach Zusatz von schwefelhaltigem Ammonsulfid, fällt durch Salzsäure Arsensulfid und Molybdänsulfid aus, filtrirt, dampft das Filtrat ein, löst wieder in Salpetersäure und fällt die Phosphorsäure nochmals mit Molybdänlösung (Finkener a. a. O.).

b. *Kaliummolybdatmethode* (von Korschelt) [1]). Die Fällungsflüssigkeit wird bereitet, indem man 1 Thl. Molybdänsäure und 1 Thl. reines Kaliumhydroxyd in 6 Thln. Wasser löst, nach dem Erkalten $^1/_2$ Thl. Weinsteinsäure, in 2 Thln. Wasser gelöst, zusetzt, das Ganze in $7^1/_2$ Thle. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht eingiesst, zum Kochen erhitzt und den entstehenden weissen Niederschlag abfiltrirt. Oder man löst 50 g käufliches Kaliummolybdat in 150 ccm Wasser, fügt hierzu eine Lösung von $12^1/_2$ g Weinsteinsäure in 50 ccm Wasser, giesst die Mischung in 160 ccm Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, kocht und filtrirt. — Die salpetersaure Lösung des Erzes wird wie oben beschrieben, bereitet und concentrirt. Man erwärmt nun 25 ccm der Molybdänlösung im Wasserbade auf 100°, in einem zweiten Wasserbade die Eisenlösung auf dieselbe Temperatur, fügt die letztere zur ersteren und erhitzt noch 20 Minuten lang. Alsdann prüft man einen kleinen Theil der über dem gelben Niederschlage stehenden Lösung, ob auf ferneren Zusatz erwärmter Molybdänlösung noch Phosphorsäureausscheidung erfolge, und bringt, sofern man sich von der beendigten Fällung überzeugt hat, dann den Niederschlag auf ein, zwischen zwei Uhrgläsern mit Klammer bei 120° C. im Luftbade getrocknetes und mit denselben gewogenes, Filter, wäscht zuerst mit salpetersäurehaltigem Wasser (2 bis $2^1/_2$ Volumprocente Salpetersäure) aus, bis alles Eisen entfernt ist, darauf zur Verdrängung der Salpetersäure drei- bis viermal mit Alkohol. Dann trocknet man wieder zwischen den Uhrgläsern bei 120° 20 bis 25 Minuten lang, lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Der Niederschlag enthält 4,044 Proc. Phosphorsäure = 1,768 Proc. Phosphor.

Bestimmung des Schwefels und der Schwefelsäure. Nachstehend beschriebene Methode der Schwefelbestimmung in Eisenerzen hat den Vorzug, dass sie für alle Vorkommnisse des Schwefels, derselbe mag in Kiesen, Blenden, Glanzen u. s. w. auftreten, geeignet ist und gute Resultate giebt, immerhin aber leichter durchführbar ist, als das ebenfalls zulässige Schmelzen der ganzen Erzmenge mit Soda und Salpeter. Dagegen ist es mir bei der für die Schwefelbestimmung häufig vorgeschla-

[1]) Zeitschrift des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, Jahrgang 1877, S. 267.

genen Behandlung von Schwefelkies mit einer Lösung von Brom in concentrirter Salzsäure mehrfach vorgekommen, dass selbst nach 24stündiger Einwirkung und darauf folgendem Eindampfen im Wasserbade die Hälfte des Minerals unzersetzt zurückblieb, ein Beweis, dass dieses Verfahren nicht immer geeignet ist, zuverlässige Resultate zu geben.

Gesammtschwefelgehalt [1]). Man bereitet sich eine Lösung von 10 g reinem Kaliumchlorat (auf Schwefelsäure zu prüfen) in 200 ccm Wasser, bringt dieselbe in einem geräumigen Becherglase oder Kolben zu 5 g des feingepulverten Erzes, erhitzt zum Sieden und setzt dann nach und nach, während die Flüssigkeit in vollem Kochen erhalten wird, 60 ccm Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht hinzu. Man kocht nun ununterbrochen $^3/_4$ bis 1 Stunde lang, fügt unter Umständen noch etwas Säure hinzu und verdampft schliesslich im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird mit 10 ccm Salzsäure und 30 ccm Wasser befeuchtet, im Wasserbade erwärmt, bis das Eisenchlorid vollständig gelöst ist, hierauf wird die Lösung mit noch etwa 20 ccm Wasser verdünnt und derartig durch ein Filter abgegossen, dass das Ungelöste, welches aus Kieselsäure, unzersetzten Silicaten, aber auch aus Sulfaten des Bleies, Calciums, Baryums und Strontiums bestehen kann, möglichst vollständig in der Schale oder dem Glase zurückbleibt. Man giebt alsdann zu diesem Zurückgebliebenen, bevor es ausgewaschen wird, 5 ccm Salzsäure nebst 15 ccm Wasser und erwärmt damit unter fleissigem Umrühren im kochenden Wasserbade mindestens zwei Stunden lang, wobei alles vorhandene Calciumsulfat völlig gelöst wird. Nun filtrirt man und wäscht den Rückstand so viel als möglich, ohne ihn aufs Filter zu bringen, mit warmem Wasser aus, bis das Ablaufende mit Kaliumsulfocyanid oder Kaliumeisencyanür keine Eisenreaction mehr erkennen lässt. Das Filtrat erwärmt man zur Ausfällung der Schwefelsäure auf Siedhitze, setzt 2 bis 4 ccm Baryumchloridlösung hinzu, erhält noch einige Minuten im gelinden Sieden, lässt abkühlen, fügt 10 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,95 specif. Gewicht hinzu, rührt um und lässt das Ganze mindestens 24 Stunden an einem warmen Orte absitzen. Enthält das Erz Blei, Baryum oder Strontium, so dass Sulfate dieser Metalle sich in dem beim Auflösen des Erzes gebliebenen Rückstande finden, so trocknet man denselben, schmilzt ihn mit seinem fünffachen Gewichte Kaliumnatriumcarbonat, behandelt die Schmelze mit Wasser, filtrirt, leitet, falls Blei zugegen war, zur Ausfällung desselben Kohlensäure in das Filtrat, dampft nach dem Abfiltriren des Bleies mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, löst in Wasser, filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab und fällt aus dem Filtrate die Schwefelsäure durch Baryumchlorid wie oben beschrieben.

Die über den erhaltenen Niederschlägen von Baryumsulfat stehende, klare Flüssigkeit giesst man so vollständig als möglich durch ein kleines

[1]) Eggertz, Om kemisk profning af jern, jernmalmer och brännmaterialier, Falun 1870, S. 72 und 74.

Filter ab, nachdem man sich durch ferneren Zusatz von Baryumchlorid zu einer kleinen Probe von der vollständigen Ausfällung der Schwefelsäure überzeugt hat, wäscht dann im Glase durch mehrmaliges Decantiren mit kaltem, schliesslich mit heissem Wasser so lange aus, bis das Ablaufende durch einen Tropfen Silberlösung nicht mehr getrübt wird, bringt die Niederschläge mit heissem Wasser auf das Filter, trocknet, glüht im Porcellantiegel, nachdem das vom Niederschlage möglichst befreite Filter gesondert eingeäschert ist, und wägt. Sollte das geglühte Baryumsulfat von mitgefälltem Eisenoxyd roth gefärbt sein, so behandle man dasselbe zur Auflösung des Eisenoxyds mit wenig Salzsäure, verdampfe im Wasserbade zur Trockne, setze zum Rückstande noch ein bis zwei Tropfen Salzsäure, dann Wasser, lasse absitzen und filtrire aufs Neue. Lässt jedoch die Farbe des Niederschlages nur auf kleine Spuren von Eisenoxyd schliessen, welche die Richtigkeit des Erfolges nicht erheblich beeinflussen können, so unterlässt man lieber die Trennung in Rücksicht auf den Umstand, dass das Baryumsulfat nicht absolut unlöslich in salzsäurehaltigem Wasser ist. 100 Theile des geglühten Niederschlages enthalten 34,33 Theile Schwefelsäure = 13,72 Theile Schwefel.

Bestimmung der an Calcium gebundenen oder in Form anderer löslicher Sulfate vorhandenen Schwefelsäure. Hierzu wird das Erz mit reiner Salzsäure behandelt, die Lösung wird mit Wasser verdünnt und die Schwefelsäure, nachdem Kieselsäure u. s. w. durch Filtration getrennt sind, in der beschriebenen Weise abgeschieden.

Bestimmung des Wassers und der organischen Substanz. Bei Erzen, welche frei von Kohlensäure sind und alles Eisen als Oxyd enthalten, mithin unter Einwirkung atmosphärischer Luft in Rothgluth nicht höher oxydirt werden können, lässt sich diese Bestimmung in einem für die Praxis ausreichend genauen Grade ausführen, indem man das gewogene Erz (1 g) im schräg gestellten, offenen Porcellantiegel anfangs gelinde, später stärker glüht, bis das Gewicht constant bleibt, und den Gewichtsverlust als Wasser und organische Substanz bestimmt. Enthält das Erz jedoch Kohlensäure oder Eisenoxydul, so ist diese einfache Methode nicht zulässig. Man erhitzt in diesem Falle für die Wasserbestimmung das Erz in einer Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glase, durch welche langsam ein Strom vollständig trockener (durch eine Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure und ein mit stark getrockneten Chlorcalciumstücken gefülltes Rohr geführter) Luft hindurchströmt. Die Bewegung der Luft wird entweder durch einen mit Luft gefüllten Gasometer von einem Ende oder einem Aspirator am anderen Ende des Apparates bewirkt [1]). Aus dem Kugelrohre tritt die mit dem verflüchtigten Wasser vermischte Luft unmittelbar in ein vorher gewogenes Chlorcalciumrohr, dessen dünnes Ende durch einen trockenen, luft-

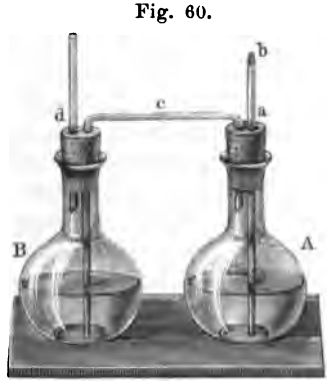
[1]) Eine einfache und recht zweckmässige Form des Aspirators ist unter „Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen“ S. 221 abgebildet.

dicht schliessenden Kork mit dem Kugelrohre verbunden ist und in welchem das Wasser absorbirt wird. Man trage Sorge, dass in dem vorderen, kälteren Ende des Glührohres kein condensirtes Wasser zurückbleibe (ein geringes Ansteigen nach der Richtung des Luftstromes ist zweckmässig), leite nach beendigter Zersetzung und nach Entfernung der Flamme noch einige Zeit trockene Luft hindurch und wäge dann rasch das Absorptionsrohr.

Die organische Substanz lässt sich bei solchen Erzen nur durch Elementaranalyse (Verbrennung im Sauerstoffstrome, Auffangen der gebildeten Kohlensäure im gewogenen Kaliapparate, des Wassers im Chlorcalciumrohre) ermitteln. Näheres hierüber: Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., Bd. 2; auch unten: Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen durch directe Verbrennung. Sofern neben Kohlenstoff und Wasserstoff Kohlensäure und Wasser im Erze enthalten sind, müssen dieselben in besonderen Proben bestimmt und von der Gewichtszunahme der Absorptionsapparate bei der Elementaranalyse in Abzug gebracht werden. Für die Praxis hat jedoch eine solche, zwar genaue, immerhin aber etwas umständliche Bestimmung der organischen Substanz wenig Werth; es genügt, wenn man, nachdem alle sonstigen Bestandtheile eines Erzes ihrem Gewichte nach ermittelt worden sind, das an 100 Proc. Fehlende als organische Substanz (beziehentlich incl. Wasser) annimmt.

Bestimmung der Kohlensäure. Bei der verhältnissmässig geringen Wichtigkeit, welche eine durchaus scharfe Kohlensäurebestimmung für die Verwendbarkeit eines Eisenerzes besitzt, ist es ausreichend, wenn man diese Ermittelung aus dem Gewichtsverluste herleitet, welchen das Erz bei der Behandlung mit Säuren erfährt. Unter den zahlreichen für eine solche Untersuchung vorgeschlagenen Apparaten ist der in Fig. 60 abgebildete Fresenius-Will'sche (welcher unter dieser Benennung in allen Handlungen chemischer Geräthe käuflich ist) nach meinen Erfahrungen der einfachste und für diesen Fall zweckdienlichste. Das Kölbchen *A* hat ca. 50 ccm, das Kölbchen *B* 40 ccm Inhalt. *A* enthält das abgewogene Erz (1 g) und 15 ccm ausgekochtes Wasser; *B* ist bis zur Hälfte seines Volumens mit concentrirter Schwefelsäure gefällt. Da die Stopfen durchaus luftdicht schliessen müssen, empfiehlt es sich, Kautschukstöpsel anzuwenden, jedoch möglichst kleine, damit das Gewicht des Apparates nicht übermässig erhöht werde. Das Glasröhrchen *a* ist an seinem oberen Ende durch ein kleines Stück Kautschukschlauch mit eingestecktem Glasstäb-

Fig. 60.



chen verschlossen. Nachdem der zusammengestellte Apparat gewogen ist (das Gewicht desselben beträgt gewöhnlich ca. 100 g), saugt man vorsichtig an dem Rohre *d*, wobei sofort einige Luftblasen aus *A* nach *B* übertreten. Die Schwefelsäure steigt demzufolge, sobald man mit Saugen aufhört, in dem linken Schenkel des Rohres *c* um eine gewisse Höhe empor und man beobachtet einige Secunden, ob sie in diesem Stande verharre, um sich zu vergewissern, dass der Apparat dicht schliesst. Dann saugt man mehr Luft aus *d* und veranlasst hierdurch einen kleinen Theil der Schwefelsäure, nach *A* überzufliessen. Kohlensäure entwickelt sich und wird gezwungen, durch die Schwefelsäure in *B* zu entweichen und dabei ihre mitgenommene Feuchtigkeit abzugeben. Wenn die Entwickelung nachlässt, führt man aufs Neue Schwefelsäure aus *B* nach *A* über und wiederholt dieses so oft als durch den erneuten Zusatz noch Gasentwickelung eintritt, ohne dass jedoch die Sperrflüssigkeit in *B* vollständig erschöpft werden darf. Nun erwärmt man den Kolben *A* allmälig über einer kleinen Flamme bis zum Sieden, wobei gewöhnlich ein nochmaliges stärkeres Entweichen von Kohlensäure eintritt, und setzt dieses Erwärmen so lange fort als in *B* noch Gasblasen entweichen. Dann entfernt man den Verschluss auf dem Rohre *b*, verbindet das Ende dieses Rohres durch einen Kautschukschlauch mit einem Chlorcalciumrohre oder einem U-Rohre, gefüllt mit Bimssteinstücken, die mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind, und entfernt die Flamme unter *A*. In Folge der beginnenden Abkühlung tritt sofort getrocknete Luft durch *b* nach *A* ein; während dieser Zeit schliesst man zweckmässig das Rohr *d* durch ein Kautschukröhrchen mit Stopfen, saugt schliesslich, wenn die Abkühlung beendet ist und keine Luftblasen mehr in *A* aufsteigen, kurze Zeit an *d*, um alle im Apparate etwa noch vorhandene Kohlensäure zu entfernen, steckt auf das Rohr *b* wieder den bei dem Beginne des Versuchs benutzten Verschluss und wägt.

Auch bei Untersuchung kalkspathhaltiger Eisenerze erhielt ich durch diese Methode befriedigendere Resultate als durch Anwendung von Salzsäure zur Zersetzung in einem entsprechend geänderten Apparate [1]).

Zuschläge. Die Zuschläge bestehen in den meisten Fällen aus calcium- oder magnesiumhaltigen Gesteinen, also Kalkstein oder Dolomit. Da der Werth derselben als Zuschlagsmaterial theils von ihrem Gehalte an Calcium beziehentlich Magnesium, im umgekehrten Verhältnisse aber auch von dem Gehalte an nachtheiligen Beimengungen (Phosphorsäure, Schwefel) abhängig ist, so wird vorzugsweise auf diese Körper geprüft; ausserdem ist der Gehalt an Kieselsäure (durch welchen eine gewisse Menge des Calciums gebunden und seiner Bestimmung entzogen wird), Aluminium

[1]) Ueber andere Apparate und Methoden zur Kohlensäurebestimmung vergl. Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., Bd. 1, S. 444; über directe Bestimmung ebenda S. 449; ferner Rose-Finkener, Handbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl., Bd. 2, S. 783.

und Eisen beachtenswerth; auch Mangan findet sich nicht selten und kann die Verwendbarkeit des Materials beeinflussen. Seltener werden Gesteine als Zuschläge benutzt, welche den Thonerde- und Kieselsäuregehalt der gattirten Erze anreichern sollen; hierher gehören Thonschiefer, Granit, Gabbro u. a.

Die Untersuchung der Zuschläge lässt sich im Wesentlichen nach denselben Methoden ausführen, welche für die Erzuntersuchungen mitgetheilt wurden. Ist der Mangangehalt so unbedeutend, dass er vernachlässigt werden kann, so fällt man Eisen und Aluminium am bequemsten durch Erhitzen der mit Ammoniak bis zur Neutralisation oder schwach alkalischen Reaction versetzten Lösung; dann ohne Weiteres Calcium und Magnesium in bekannter Weise.

Den erhaltenen Niederschlag von Calciumoxalat kann man, wie oben beschrieben wurde, entweder durch Maassanalyse mit Chamäleon bestimmen oder trocknen, ganz gelinde glühen und als Calciumcarbonat wägen. Schwefel und Phosphorsäure werden genau wie bei den Erzuntersuchungen bestimmt.

Betrieb und Erzeugniss. Für den Verlauf des Betriebes der zahlreichen Eisenhüttenöfen und Apparate bildet neben den äusseren, von der Beschaffenheit des betreffenden Processes abhängigen Kennzeichen die Zusammensetzung der Erzeugnisse ein wichtiges Erkennungsmerkmal. Zu diesen Erzeugnissen aber gehören neben dem gewonnenen Eisen in seinen mannigfachen Vorkommnissen vornehmlich die Schlacken und die aus den Oefen entweichenden Gase.

Eisen (Roh- und schmiedbares Eisen). *Probenehmen und Zerkleinerung.* Graues Roheisen und die meisten Sorten schmiedbaren Eisens lassen sich mit Hülfe einer harten englischen Feile zerkleinern. Man trage Sorge dass die Feile frei von Glühspan sei, welcher abspringen und sich mit dem Eisen mischen könnte, spanne das zu prüfende Eisenstück in einen zuvor sorgfältig abgewischten Schraubstock und sammle die entstehenden Feilspäne auf einem untergelegten Bogen weissen Papiers. Weisses Roheisen dagegen widersteht einer solchen Behandlung; man zerstösst dasselbe am geeignetsten in einem ausgedrehten grösseren Mörser aus hartem Gussstahl mit eben solcher kräftig geformter Keule, welcher in keinem Eisenhütten-Laboratorium fehlen sollte. Bei dem Probenehmen ist jedoch zu beachten, dass viele Eisensorten an verschiedenen Stellen ihres Querschnittes ungleich zusammengesetzt sind; graues Roheisen pflegt an rasch erkalteten Stellen (am Umfange) kohlenstoffreicher, an langsam erkalteten (nach der Mitte zu) siliciumreicher, schmiedbares Eisen am Umfange kohlenstoffärmer als in der Mitte zu sein. Eine Probe, welche die durchschnittliche Zusammensetzung des Eisenstücks besitzen soll, darf deshalb nicht etwa von den Aussenflächen entnommen werden, sondern man muss sie möglichst gleichmässig von dem ganzen Querschnitte einer Roh-

eisensubstanz, eines Gusseisenstücks oder eines Stabes aus schmiedbarem Eisen abtrennen. Auch bei weissem Eisen empfiehlt es sich, kleinere Stücke von verschiedenen Stellen abzuschlagen und gemeinschaftlich im Mörser zu zerkleinern. Dass jeder an dem Eisenstücke etwa haftende fremde Körper, Sand und Schlackenstückchen, Glühspan etc., zuvor sorgfältig entfernt werden muss, bedarf kaum der Erwähnung.

Qualitative Prüfung. Die Körper, welche für den Werth des Handelseisens vorzugsweise Bedeutung haben und auf welche deshalb fast immer zu prüfen ist, sind: Kohlenstoff (0,05 bis 7 Proc.); Silicium (Spuren bis 10 Proc., in seltenen Fällen noch darüber), Phosphor; Schwefel; Mangan (bis zu 90 Proc. in den Ferromanganen); häufig ist eine Bestimmung des Kupfergehaltes (bis 0,5 Proc.) wünschenswerth; Kobalt, Nickel, Arsen finden sich in manchen Roheisensorten, selten sind jedoch mehr als einige Hundertstel Procente vorhanden; Chrom wird in einigen Roheisensorten und als absichtlich zugesetzter Bestandtheil des Chromstahls (bis 2 Proc.) gefunden; Wolfram im Wolframstahl bis zu 9 Proc.; alle übrigen im Eisen gefundenen Körper (Blei, Antimon, Aluminium, Calcium, Magnesium, Alkalimetalle, Stickstoff etc.) treten nur, wenn sie überhaupt vorhanden sind, in so unbedeutenden Mengen auf, dass ihre Gegenwart bei Untersuchungen der Praxis fast immer vernachlässigt werden kann.

Eine umfassende qualitative Prüfung der Eisensorten vor der quantitativen ist bei der ziemlich übereinstimmenden Zusammensetzung derselben kaum erforderlich; die oben zuerst aufgeführten fünf Körper wird man, wenn auch bisweilen nur in Spuren, in jeder Eisensorte finden können; vermuthet man Chrom, so prüft man den durch Ammoniak aus der Eisenlösung erhaltenen Niederschlag durch Schmelzen mit Soda und Salpeter u. s. w.; Kupfer lässt sich in derselben Weise wie bei der Erzuntersuchung nachweisen; Wolfram bleibt als Wolframsäure mit der Kieselsäure zurück, wenn das Eisen in Königswasser gelöst wird, und lässt sich in der für die quantitative Bestimmung beschriebenen Weise oder durch Prüfung vor dem Löthrohre (gelbe Boraxperle und blaue, bei Gegenwart von Eisen rothe Phosphorsalzperle in der Reductionsflamme) nachweisen.

Quantitative Untersuchung. Bestimmung des Kohlenstoffs. Man unterscheidet gebundenen (amorphen) und graphitischen (selbstständig ausgeschiedenen) Kohlenstoff. In vielen Fällen kommt es nur darauf an, den Gesammtgehalt an Kohlenstoff zu erfahren; bisweilen ist es wünschenswerth, eine getrennte Bestimmung vorzunehmen.

Gesammtkohlenstoff. Man verwendet von Roheisen 1 bis 2 g, von Stahl 2 bis 3 g, von Schmiedeeisen 3 bis 5 g. Unter den zahlreichen vorgeschlagenen und angewendeten Methoden sind es hauptsächlich folgende zwei, welche für die Praxis empfohlen werden können.

Von diesen beiden Methoden erfordert die zuerst beschriebene Mc Creath-Ullgren'sche Kupferammoniumchloridmethode den einfachsten Apparat, den geringsten Aufwand an Reagentien und Feuerungsmaterial, eine weniger starke Zerkleinerung der Eisenprobe, und giebt die zuverlässigsten Resultate stets dann, wenn das Eisen durch Kupferammoniumchlorid zersetzbar ist. Letzteres ist aber mit allen gewöhnlichen Sorten Handelseisen der Fall. Die erforderliche Zeitdauer der Ausführung ist bei beiden Methoden annähernd gleich (3 bis 4 Stunden genügen auch bei der ersten Methode bei einiger Uebung für sämmtliche vorkommende Arbeiten). Daher verdient die Kupferammoniumchloridmethode für die Untersuchungen der Praxis die meiste Empfehlung; die directe Verbrennung kann unter Umständen, z. B. bei wissenschaftlichen Untersuchungen, als Controle dienen oder in den weniger häufigen Fällen erforderlich sein, wo eine Zersetzung eines metallischen Productes durch Kupferammoniumchlorid nicht gelingt, ein Fall, welcher z. B. bei Eisenchromlegirungen bisweilen vorkommt.

a) Kupferammoniumchloridmethode von Mc Creath und Ullgren. Man stellt sich eine Lösung dar aus 300 g käuflichem Kupferammoniumchlorid in 1 l Wasser, misst davon für jedes Gramm zur Untersuchung benutzten Eisens 50 ccm in ein Becherglas, schüttet das abgewogene Eisen hinein und rührt mit einem Glasstabe um. Es beginnt sofort die Lösung des Eisens, gewöhnlich im Anfange unter Ausscheidung von metallischem Kupfer. Man erwärmt nun ganz gelinde und setzt das Umrühren fort, bis nicht allein alles Eisen, sondern auch alles anfänglich ausgeschiedene Kupfer vollständig gelöst ist. Dieser Vorgang pflegt bei stetem Rühren nach längstens 25 Minuten beendet zu sein, der Kohlenstoff bleibt hierbei vollständig zurück. Aus einem Glasrohre von 15 mm lichter Weite, 75 mm Länge, dessen eines Ende zu einer Spitze von 4 mm innerem Durchmesser ausgezogen ist, hat man inzwischen ein Filter dargestellt, indem man die Spitze desselben zunächst mit Glasstückchen, darüber mit ausgeglühtem und in feine Fäden gezupftem Asbest oder Glaswolle lose verstopft, so dass die Flüssigkeit rasch hindurchlaufen kann, ohne feste Körper mitzunehmen. Man filtrirt, prüft das zuerst Ablaufende in einem Probirröhrchen (indem man es mit Salzsäure und Wasser bis zur völligen Durchsichtigkeit verdünnt), ob auch keine festen Bestandtheile mit durch das Filter gegangen sind, bringt dann den Niederschlag völlig aufs Filter und wäscht zunächst mit Kupferammoniumchloridlösung, dann mit Wasser so lange aus, bis das Waschwasser mit Silberlösung keine Trübung mehr zeigt. Sollte während des Filtrirens auf der Oberfläche der Lösung oder im Trichter sich ein dünnes Häutchen von braunem Eisensalz gebildet haben, so löst man dasselbe durch einen Tropfen Salzsäure auf, ehe man vollständig ausgewaschen hat. — Der Trichter sammt seinem noch feuchten Inhalte kommt nun ohne Weiteres in den in Fig. 61 abgebildeten Apparat, in welchem die Kohle in Kohlendioxyd verwandelt wird, um als solches gewogen

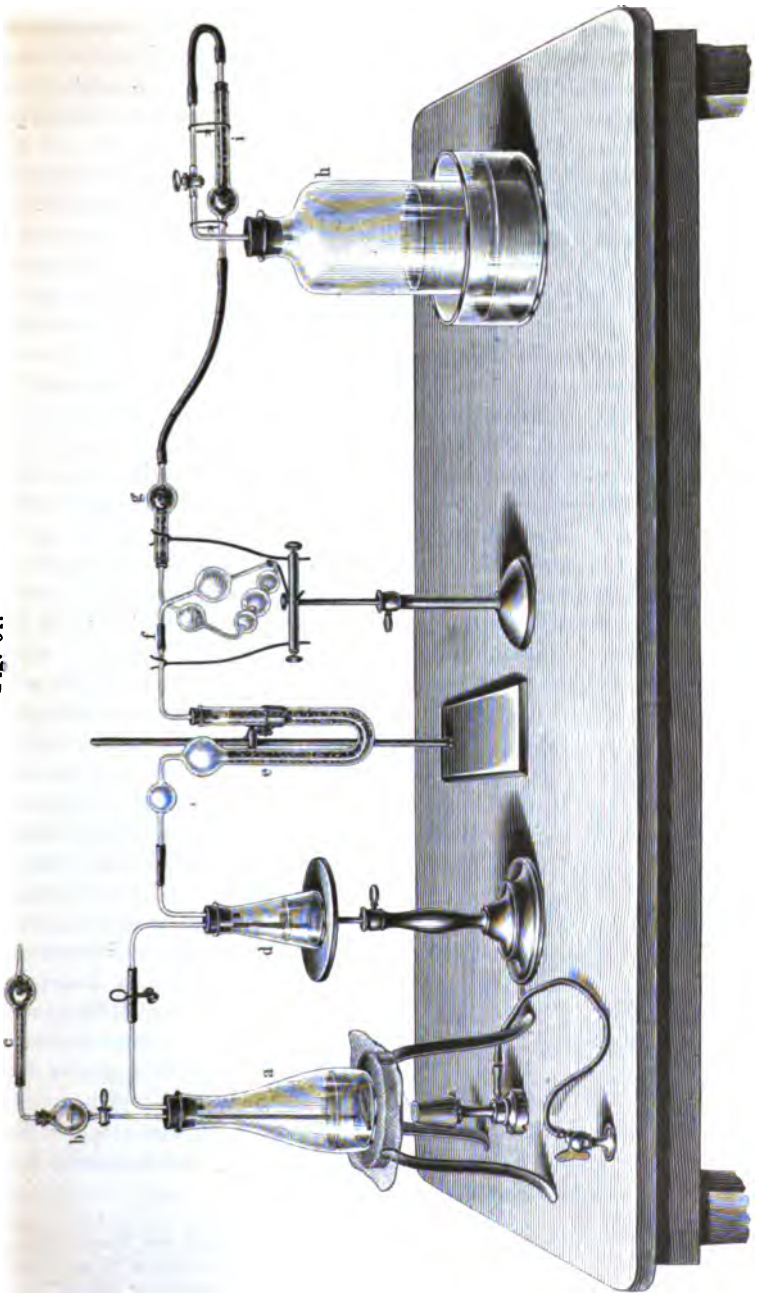
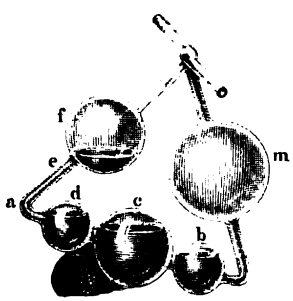


Fig. 61.

zu werden. *a* ist ein Kochbecher von ca. 300 ccm Inhalt, *b* ein Fülltrichter mit Glashahn, *c* ein Kugelrohr, mit Stückchen Natronhydrat oder Kalihydrat gefüllt und durch einen Kork auf der Mündung von *b* luftdicht befestigt. *d* ist eine Waschflasche von ca. 100 ccm Inhalt, deren Verbindung mit *a* durch den eingeschalteten Quetschhahn unterbrochen werden kann, zu $^1/_3$ mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt [1]); *e* ist ein Chlorcalciumrohr, *f* ein Kaliapparat mit daran befestigtem Chlorcalciumröhrchen *g*; *h* ein Aspirator einfachster Art, bestehend aus einer Flasche von ca. 8 l Inhalt mit abgesprengtem Boden, in ein niedriges Gefäss aus Holz, Glas oder Steingut gestellt und am oberen Ende mit einem in den luftdicht schliessenden Kork eingesteckten, rechtwinklig gebogenen Glasrohre mit Hahn versehen. Man füllt nach dem Oeffnen des Hahns den unteren Behälter bis etwas unterhalb des Randes mit Wasser, saugt durch das Glasrohr das Wasser in der Flasche empor und schliesst nun den Hahn. Das Kugelrohr *i*, welches durch einen Kautschukschlauch und einen umgelegten Drahtring mit dem Aspirator verbunden ist, enthält in der Kugel Stücke Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd, in dem Schenkel Chlorcalcium, um jedes Zurücktreten von Wasserdampf oder Kohlendioxyd nach dem Kaliapparate unmöglich zu machen. Zur Füllung des Kaliapparates löst man ca. 15 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Wasser, taucht das an der dickeren Kugel des Apparates sitzende Rohrende in die in einem kleinen Gefässe befindliche Lösung, saugt am anderen Ende, bis die drei unteren Kugeln in horizontaler Stellung fast gefüllt sind, und wischt das eingetauchte Ende mit einem zusammengedrehten Papierstreifen innen und aussen sorgfältig aus. Fig. 62 zeigt das Maass der Füllung des Apparates und zugleich diejenige Stellung, welche derselbe während des Versuchs einzunehmen hat, damit die kohlensäurehaltige Luft, welche stets durch die Kugel *m* eintreten muss, bei jedem Uebergange in eine folgende Kugel aufs Neue gezwungen ist, durch die Kalilauge hindurch ihren Weg zu nehmen. In die Kugel des kleinen Chlorcalciumrohres *g* bringt man lose ein Stückchen Baumwolle, welches ein wenig in die enge Röhre hineinragt, darauf einige Stücke Aetznatron, in das Rohr Chlorcalciumstücke, welche wieder durch einen lockeren Baumwollenpfropfen am vorderen Ende festgehalten werden, und verbindet schliesslich das Rohr durch einen trocknen Kork luftdicht mit dem aus der kleineren Kugel des Kaliapparates vorstehenden Ende desselben.

Fig. 62.



[1]) Es ist zweckmässig, zwischen dem Quetschhahn und der Flasche *a* noch ein U-Röhrchen, gefüllt mit geglühten und mit concentrirter Schwefelsäure getränkten Bimssteinstückchen anzubringen, um übersteigende Dämpfe desto sicherer zu condensiren.

Zur Ausführung des Versuchs legt man zunächst das Trichterröhrchen mit der ausgewaschenen Kohle in die Flasche *a*, schliesst dann den Hahn bei *b*, öffnet vorsichtig den Hahn des Aspirators und prüft solcherart, ob der ganze Apparat dicht schliesst, in welchem Falle weder in *d* noch in *f* Luftblasen aufsteigen dürfen, sobald nach einigen Secunden das aerostatische Gleichgewicht hergestellt ist. Man entfernt dann den Kaliapparat nebst dem Röhrchen *g*, um sie gemeinschaftlich zu wägen, und saugt inzwischen einige Liter kohlensäurefreie Luft durch den Apparat, indem man den Kautschukschlauch des Aspirators an das Rohr *e* anschliesst und den Hahn bei *b* öffnet, während *c* in seiner Lage auf dem Trichter verbleibt. Alsdann bringt man den gewogenen Kaliapparat an seine Stelle, ohne vorläufig den Aspirator wieder mit demselben zu verbinden, entfernt das Rohr *c* und lässt durch den Trichter *b* vorsichtig 10 ccm einer Chromsäurelösung, welche durch Auflösen von 30 g käuflicher Chromsäure in 100 ccm Wasser dargestellt ist, in die Flasche *a* zu dem dort befindlichen Trichterröhrchen mit dem Kohlenstoff laufen. Dann schliesst man den Hahn bei *b*, bringt 50 ccm concentrirte Schwefelsäure in den Trichter, lässt zunächst eine geringe Menge derselben durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns zu der Chromsäurelösung treten, schüttelt um und bringt nun langsam den Rest der Schwefelsäure hinzu. Dann schliesst man den Hahn des Trichters *b* und erwärmt ganz gelinde die Flasche *a*, worauf sehr bald unter gegenseitiger Einwirkung der Chromsäure und Schwefelsäure die Sauerstoffentwickelung und Oxydation des Kohlenstoffs beginnt. Der Quetschhahn zwischen *a* und *d* ist natürlich während aller dieser Arbeiten geöffnet. Die Gasentwickelung sucht man durch Regulirung der Flamme derartig zu leiten, dass per Secunde zwei bis drei Gasblasen durch die Flasche *d* hindurchgehen. Wenn schliesslich die Gasentwickelung vollständig aufhört (was nach 1 bis $1^1/_2$ Stunden zu geschehen pflegt), erhitzt man die Flüssigkeit mehrere Minuten lang bis zum völligen Sieden, steckt dann das Rohr *c* wieder auf *b*, schliesst den Quetschhahn zwischen *a* und *d*, dreht zugleich die Flamme unter der Kochflasche *a* aus und öffnet den Hahn bei *b*. In Folge der sofort beginnenden Condensation der in *a* eingeschlossenen Dämpfe füllt sich die Flasche *a* allmälig mit Luft, welche durch *c* hindurchstreicht; inzwischen legt man den Aspirator wieder vor *g*, öffnet, wenn *a* abgekühlt ist und keine Luft mehr eintritt, den Quetschhahn sowie den Hahn des Aspirators und saugt nun noch etwa 4 l Luft durch den Apparat hindurch. Alsdann wird der Kaliapparat abgenommen und gewogen. 100 Theile Kohlendioxyd enthalten 27,2727 .. Thle. Kohlenstoff (1 Thl. $CO_2 = {}^3/_{11}$ C).

b) Directe Verbrennungsmethode. Dieselbe beruht auf der Verbrennung des Eisens nebst Kohlenstoff im Sauerstoffstrome und Auffangen der entweichenden Kohlensäure in dem schon beschriebenen Kaliapparate. Fig. 63 (a. f. S.) stellt den dazu erforderlichen Apparat dar. Man bedient sich einer etwa 65 cm langen, 15 bis 20 mm weiten Verbrennungsröhre *f* aus Porcellan oder schwer schmelzbarem Glase, an beiden Enden mit

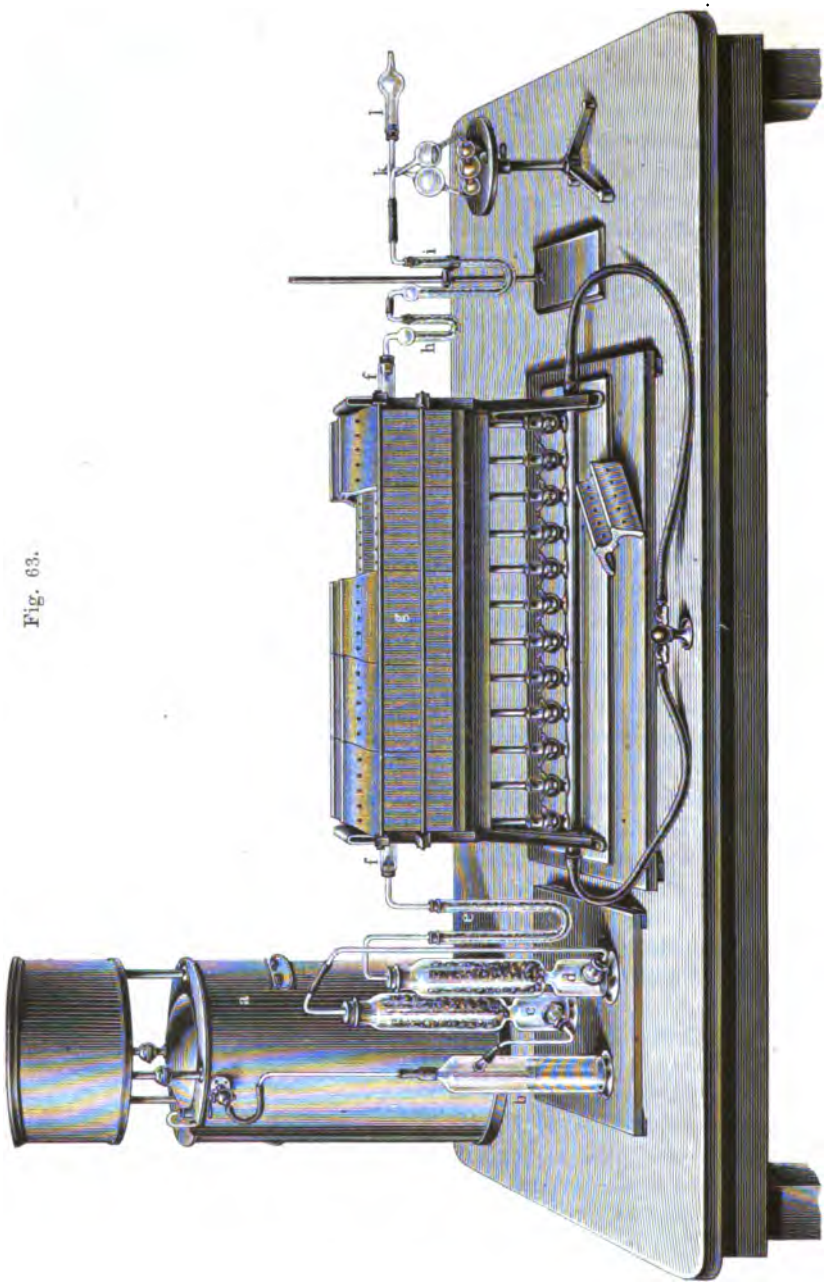


Fig. 63.

einem luftdicht schliessenden Korke oder Kautschukstöpsel mit eingestecktem Glasrohre geschlossen. Dasselbe ruht in dem Verbrennungsofen *g* in einer Eisenrinnne und ragt an beiden Enden um einige Centimeter aus dem Ofen heraus; statt des abgebildeten Gasofens kann in Laboratorien, wo Leuchtgas nicht oder in nicht genügender Menge zur Verwendung steht, ein mit Holzkohlen geheizter länglicher Eisenkasten (unter der Benennung Liebig'scher Verbrennungsofen käuflich) benutzt werden. In allen Fällen muss die Feuerung derartig eingerichtet sein, dass der Inhalt des Rohres zu heller Rothgluth erhitzt werden kann, weshalb man bei Legung der Gasröhren für den Verbrennungsofen den Durchmesser hinlänglich weit zu nehmen hat, so dass alle Brenner den genügenden Gasdruck erhalten. In das Verbrennungsrohr wird zunächst an der dem Kaliapparate zugekehrten Seite ein lockerer Pfropfen aus geglühtem Asbest so weit eingeschoben, dass er sich ungefähr da befindet, wo der Ofen zu Ende ist. Dahinter kommt eine Lage ausgeglühten grobkörnigen Kupferoxyds [1]), welches ungefähr $^2/_3$ der Rohrlänge innerhalb des Ofens einnimmt, dann wieder ein Asbestpfropfen und hinter demselben ein längliches Porcellan- oder Platinschiffchen mit der sehr fein zerkleinten und flach ausgebreiteten Eisenprobe. In der Abbildung ist ferner *a* ein mit Sauerstoffgas gefüllter Gasometer, *b* eine Waschflasche mit concentrirter Kalilauge, *c* enthält Stücke geglühten Bimssteins mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, *d* Kaliumhydroxyd in Stücken, *e* Chlorcalcium; das kleine Rohr *h* an der rechten Seite des Ofens enthält Glasperlen, die mit ca. 20 Tropfen gesättigter Chromsäurelösung befeuchtet sind (zur Oxydation von etwa entwickeltem schwefligsaurem Gas); *i* ist ein Chlorcalciumrohr, *k* und *l* ist der Kaliapparat nebst zugehörigem Chlorcalciumröhrchen, in genau derselben Weise vorgerichtet, als es bei der vorigen Methode beschrieben wurde. Man prüft den zusammengestellten Apparat auf seine Dichtigkeit, indem man das Ende von *l* durch ein Stückchen Kautschukrohr mit eingestecktem Glasstäbchen schliesst und den Gasometerhahn öffnet, worauf nach wenigen Secunden in der Waschflasche *b* alles Aufsteigen von Gasblasen von selbst aufhören muss, entfernt dann den Kaliapparat, um ihn zu wägen und füllt nun zunächst den Apparat mit kohlensäurefreier Luft, indem man den Sauerstoffgasometer ausschaltet und entweder einen mit Luft gefüllten Gasometer an dessen Stelle setzt oder mit Hülfe eines am anderen Ende des Apparates vorgelegten Aspirators die Luft hindurchsaugt. Dann legt man den Kaliapparat wieder vor, prüft nochmals auf dichten Verschluss und beginnt nun ganz allmälig das Kupferoxyd zur Rothgluth zu erhitzen, indem man zunächst an dem in der Abbildung rechts befindlichen Ende des Ofens beginnt und mit

---

[1]) Das käufliche Kupferoxyd enthält fast immer noch Säuren, welche beim Glühen entweichen, und muss deshalb in einem Rohre unter Hindurchleiten von Luft so lange geglüht werden, bis feuchtes Lackmuspapier nicht mehr durch das entweichende Gas geröthet wird.

der Erhitzung gegen das Schiffchen zu vorrückt. Während dieser Zeit lässt man ununterbrochen einen langsamen Luftstrom durch den Apparat hindurchziehen. Wenn das Kupferoxyd sich in Gluth befindet, wird auch das Schiffchen mit seinem Inhalte zum Glühen erhitzt und der Luftstrom derartig verstärkt, dass per Secunde etwa zwei Blasen durch die Waschflasche *b* hindurchgehen. Nachdem das Eisen etwa $^1/_2$ Stunde im Luftstrome geglüht hat, legt man den Sauerstoffgasometer vor und leitet nun statt der atmosphärischen Luft noch etwa zwei Stunden lang Sauerstoff hindurch (bei zu frühzeitiger Anwendung des Sauerstoffs sintert das Eisen an der Oberfläche zusammen und erschwert das Eindringen des Sauerstoffs). Alsdann verdrängt man wieder das im Apparate befindliche Sauerstoffgas nebst dem noch zurückgebliebenen Kohlendioxyd durch atmosphärische Luft, lässt dabei langsam durch allmäliges Auslöschen der Flamme erkalten, entfernt den Kaliapparat und wägt. Das im Schiffchen zurückgebliebene oxydirte Eisen prüft man durch Behandeln in einem Reagirgläschen mit verdünnter Salzsäure darauf, ob die Oxydation vollständig war (Gasentwickelung bei unvollständiger Verbrennung, Geruch nach Kohlenwasserstoffgas).

Die meisten übrigen Methoden der Kohlenstoffbestimmung beruhen ebenfalls auf Zersetzung des Eisens durch andere Lösungsmittel und Verbrennung des zurückbleibenden Kohlenstoffs, geben aber, da fast immer Spuren von Kohlenwasserstoff entweichen, nach des Ref. Versuchen nicht so genaue Resultate oder sind doch umständlicher als die Zerlegung mit Kupferammoniumchlorid. Hierher gehören: Zerlegung durch galvanischen Strom in verdünnter Salzsäure nach Weyl (Fresenius, Quant. Analyse, 5. Aufl., S. 818; Zeitschr. f. analyt. Chemie 1. 112. 250); Zerlegung durch trocknes Chlorgas und Verflüchtigung des Eisenchlorids durch Erwärmen; Zerlegung durch Quecksilberchlorid nach Boussignault (Dingler's polyt. Journal 197. 25) u. a.

Graphit. Man löst von grauem Roheisen 1 bis 2 g, von halbirtem 2 bis 3 g, von weissem Eisen oder Stahl 4 bis 5 g in verdünnter Salzsäure unter Erhitzung bis zum Sieden auf, sammelt nach vollständig beendeter Lösung den Rückstand auf einem Asbestfilter, wie es für die Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs durch die Kupferammoniumchloridmethode benutzt wird, wäscht zunächst mit heissem Wasser so lange aus, bis das Filtrat mit Silberlösung nicht mehr opalisirt, dann mit verdünnter Kalilauge vier- bis fünfmal oder nöthigenfalls so lange, bis das Filtrat völlig farblos ist, hierauf mit Alkohol, bis die Kalilauge verdrängt ist (Prüfung auf Platinblech), schliesslich einige Male mit Aether. Man verdrängt nun entweder den zurückbleibenden Aether mit Wasser und bestimmt den Graphit durch Oxydation in dem McCreath-Ullgren'schen Apparate, oder man trocknet bis zur vollständigen Verflüchtigung des Aethers und verbrennt direct im Sauerstoffstrome.

Gebundener Kohlenstoff. Wenn der Gesammtkohlenstoff und der Graphit bestimmt sind, so giebt die Differenz aus beiden den Gehalt an gebundenem Kohlenstoff.

Colorimetrische Probe. Eine directe Bestimmung, vorzugsweise geeignet zur Untersuchung graphitarmer Eisensorten mit einem Kohlenstoffgehalte von 0,3 bis 2 Proc. — also insbesondere des Stahls — wird durch die Eggertz'sche oder colorimetrische Kohlenstoffprobe [1]) ermöglicht.

Diese Probe giebt, wenn sie nach Vorschrift durchgeführt wird, gute Resultate und ist deshalb in Rücksicht auf die Einfachheit der erforderlichen Apparate besonders für solche Eisen- oder Stahlwerke geeignet, wo als Controle für den Betrieb häufig wiederkehrende Kohlenstoffbestimmungen durch einen in chemischen Arbeiten weniger Geübten anzustellen sind.

Das Verfahren beruht auf der Thatsache, dass bei der Behandlung eines Kohlenstoffeisens mit Salpetersäure unter gewissen Vorsichtsmaassregeln aller gebundene Kohlenstoff aufgelöst wird und der Lösung eine Färbung ertheilt, deren Intensität mit der Menge des gelösten Kohlenstoffs in geradem Verhältnisse steht, so dass also bei zwei Lösungen, deren Farbenton genau übereinstimmt, die Kohlenstoffgehalte sich genau wie die Volumina dieser Lösungen verhalten. Zur Ausführung der Untersuchungen sind erforderlich: 1) zwei gewöhnliche Reagircylinder circa 100 mm lang und 10 mm weit; 2) zwei Glascylinder mit Fuss, ca. 12 mm im Lichten weit, 275 mm hoch, von unten anfangend in $^1/_{10}$ ccm getheilt und im Ganzen 30 ccm enthaltend. Es ist von Wichtigkeit, dass sowohl der innere Durchmesser als die Wandstärke beider Cylinder genau übereinstimmen; 3) ein Stahl, in Folgendem als „Normalstahl" bezeichnet, dessen gebundener Kohlenstoffgehalt genau bekannt ist; am besten geeignet ist eine Stahlsorte mit 0,9 bis 1,1 Proc. gebundenem Kohlenstoff. — Man wägt sowohl von dem Normalstahle (von welchem man sich eine hinreichende Menge Feilspäne in einem gut verschlossenen Gläschen stets vorräthig hält) als dem zu untersuchenden Eisen genau 0,1 g ab, bringt jede der beiden Proben in einen der beiden Reagircylinder, bezeichnet dieselben mit einem Papierstreifchen oder sonst in geeigneter Weise, um Verwechselungen zu vermeiden, und setzt einige Tropfen chlorfreier Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht hinzu. Sobald das hierdurch hervorgerufene Aufschäumen vorüber ist, wiederholt man den tropfenweisen Säurezusatz so lange, bis auf erneuten Zusatz kein Aufschäumen mehr eintritt, was nach Zusatz von $^1/_4$ bis $^1/_2$ ccm der Fall zu sein pflegt. Nun stellt man beide Reagirgläschen an einem vor den directen Sonnenstrahlen geschützten Orte in einen Porcellantiegel oder in ein Becherglas von 70 bis 80 mm Höhe, mit Wasser gefüllt, in welches neben den Reagir-

[1]) Eggertz a. a. O. S. 96.

gläschen ein Thermometer eingetaucht ist und welches auf einer Temperatur von 80° C. erhalten wird. In kurzen Zeitabschnitten setzt man nun zu beiden Proben nach und nach wiederum kleine Säuremengen, wobei die in der Flüssigkeit anfänglich schwimmenden dunkeln Flocken sich allmälig unter Gasentwickelung lösen. Je kohlenstoffreicher der Stahl ist, desto mehr Säure ist zur Lösung erforderlich und für den Ausfall der Probe ist es sogar von Wichtigkeit, dass der thatsächliche Säureverbrauch dem Kohlenstoffgehalte annähernd proportional sei, man also für kohlenstoffarme Eisensorten nicht mehr Säure anwende als eben für die Lösung nothwendig ist. Die Lösung pflegt 2 bis 3 Stunden Zeit zu beanspruchen; die zuletzt etwa noch vorhandenen schwarzen in der Flüssigkeit schwimmenden dunkelen Punkte rühren von Graphit her. Man schüttelt und prüft genau, indem man die Lösung gegen das Licht hält, ob keine Gasbläschen mehr aufsteigen. Hat man sich solcherart von der vollständigen Beendigung der Lösung überzeugt, so kühlt man durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch ab, giesst zunächst die Lösung des Normalstahls in einen der beiden graduirten Cylinder, spült das Reagirgläschen mit der Spritzflasche aus und verdünnt nun mit destillirtem Wasser die Flüssigkeit auf so viele Cubikcentimeter als der Normalstahl Zehntelprocente gebundenen Kohlenstoff enthält; also würde man z. B. bei einem Normalstahle mit 1,1 Proc. C auf 11 ccm, bei einem solchen mit 1 Proc. C auf 10 ccm, bei einem solchen mit 0,9 Proc. C auf 9 ccm verdünnen. Durch behutsames Schwenken bewirkt man die gleichförmige Mischung der Flüssigkeit, giesst dann die in dem zweiten Reagirgläschen enthaltene Lösung des zu untersuchenden Eisens in den zweiten Cylinder, stellt beide Cylinder neben einander auf einen Bogen weisses Papier gegen das einfallende Licht und verdünnt nun auch die zweite Probe behutsam so lange mit Wasser, bis eine durchaus gleiche Farbenintensität beider Lösungen erreicht ist. Das untersuchte Eisen enthält alsdann ebenso viele Zehntelprocente gebundenen Kohlenstoff, als die Lösung Cubikcentimeter enthält (wenn z. B., um die übereinstimmende Farbenintensität zu erreichen, die Lösung auf 8,3 ccm verdünnt werden musste, so beträgt der Kohlenstoffgehalt 0,83 Proc.).

Bei Untersuchung von weissem Roheisen verwendet man in Rücksicht auf den reichlicheren Kohlenstoffgehalt nur die Hälfte Material (0,05 g) zur Untersuchung und verdoppelt dann die Anzahl der erhaltenen Cubikcentimeter; andererseits, da 0,1 g Eisen immerhin 1,5 ccm Salpetersäure zur Lösung bedarf, so folgt, dass weniger als 0,15 Proc. Kohlenstoff sich mit der in beschriebener Weise hergestellten Normallösung nicht bestimmen lassen. Dagegen gelingt diese Bestimmung, wenn man die Normallösung auf das doppelte oder dreifache Volumen verdünnt und später die Cubikcentimeter der Probelösung mit dem betreffenden Verdünnungsfactor dividirt. Eine solche Verdünnung empfiehlt sich überhaupt bei allen Eisensorten mit weniger als 0,5 Proc. Kohle in Rücksicht auf den Umstand, dass ein allzu hoher Eisengehalt leicht

der Lösung eine grünliche Färbung giebt und dadurch die Bestimmung erschwert.

Eine Aufbewahrung der hergestellten Normallösung zur Benutzung für spätere Untersuchungen ist nicht thunlich, da die Lösung bald ihre Farbenintensität verändert; auch die Herstellung einer entsprechend gefärbten Normallösung aus anderen Substanzen (gebranntem Zucker, Kaffeeextract etc.) hat bis jetzt keinen befriedigenden Erfolg gegeben, da auch diese bei längerem Stehen ihre Farbe verändern; die zuverlässigste Methode bleibt deshalb, von dem einmal erprobten Normalstahle für jede Untersuchung eine neue Probe zu lösen, zumal da die aufzuwendende Mühe sich kaum erheblich dadurch vermehrt.

Bestimmung des Siliciums. Man löst von grauem Roheisen 1 bis 2 g, von weissem Roheisen oder schmiedbarem Eisen 3 bis 4 g in Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht derartig auf, dass man zuerst die Säure (auf 1 g Eisen 12 bis 15 ccm) in ein geräumiges Becherglas oder einen Kolben giesst, dann die gepulverte Eisenprobe in kleinen Portionen in das schräg gestellte Glas unter Umschütteln einbringt und nicht eher frisches Eisen nachschüttet, als bis die bald eintretende, oft sehr stürmische Gasentwickelung nachgelassen hat. Erhitzt sich die Flüssigkeit sehr stark, so empfiehlt es sich, sie durch Einstellen in eine Schale mit Wasser zu kühlen. Wenn die Lösung solcherart bewerkstelligt ist, dampft man im Wasser- oder Sandbade zur völligen Trockne. — Enthält das Eisen grosse Mengen gebundenen Kohlenstoffs (weisses Roheisen) und soll die Eisenlösung noch zu anderen Bestimmungen (z. B. des Mangan- oder Phosphorgehalts) benutzt werden, so kann es zweckmässig sein, zur Entfernung des Kohlenstoffs den Rückstand im Porcellantiegel (welcher in diesem Falle zum Eindampfen benutzt wurde) zu dunkler Rothgluth zu erhitzen, ohne dass jedoch dieses Verfahren unbedingt nothwendig wäre. In beiden Fällen setzt man zu dem in der Schale oder dem Tiegel befindlichen Rückstande, nachdem er erkaltet ist, concentrirte Salzsäure (auf 1 g gelöstes Eisen ca. 6 ccm); soll die Lösung zur Phosphorbestimmung dienen, so verwendet man Salpetersäure; war der Rückstand geglüht, so nimmt man die doppelte Menge Säure oder für die Phosphorbestimmung 6 ccm Salzsäure und 4 ccm Salpetersäure, und entfernt einen grossen Ueberschuss später durch Abdampfen. Wenn bei gelindem Erwärmen alles vorhandene Eisenoxyd gelöst ist, so verdünnt man mit der gleichen Menge Wasser, erwärmt noch einige Zeit im Wasserbade, filtrirt durch ein nicht zu grosses Filter und wäscht mit kaltem Wasser aus. Das Filtrat stellt man, sofern es noch zu anderen Untersuchungen benutzt werden soll, bei Seite, das Filter wird getrocknet und dann sammt seinem Inhalte in einem Platintiegel bis zur möglichst vollständigen Verbrennung aller Kohle geglüht. Den Rückstand mischt man im Tiegel mit der fünffachen Menge Natriumkaliumcarbonat unter Zusatz von wenig Salpeter, erhitzt allmälig, zuletzt stark, bis die Gasentwickelung völlig aufgehört hat, lässt erkalten, weicht die Schmelze in Wasser auf, dampft, nachdem man im Becherglase Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzugefügt hat, zur Trockne ein, befeuchtet den Rückstand mit concentrirter Salzsäure, löst

in Wasser und filtrirt die zurückbleibende Kieselsäure ab. Das ablaufende Filtrat pflegt noch Eisen und Mangan zu enthalten und kommt deshalb, falls diese Metalle bestimmt werden sollen, zu der schon vorhandenen Lösung; soll dagegen die letztere für die Phosphorbestimmung dienen, so ist es vorzuziehen, sie nicht durch Hinzufügung des frischen Filtrats zu verdünnen, sondern, falls man noch Spuren von Phosphorsäure in diesem vermuthen sollte, dieselbe durch Zusatz von Ammoniak zu dem eisenoxydhaltigen (nach Befinden mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzten) Filtrate als Eisenphosphat auszufällen, den Niederschlag in einigen Tropfen Salpetersäure zu lösen und dann erst mit der übrigen Lösung zu vereinigen.

Die erhaltene Kieselsäure wird in bekannter Weise geglüht und gewogen; sie enthält 46,73 Proc. Si.

Einige Eisensorten, besonders Puddel- und Frischfeuereisen, enthalten mechanisch eingemengte Schlacke und der in beschriebener Weise bestimmte Siliciumgehalt fällt demnach um so viel zu hoch aus als der in der Schlacke enthaltenen Kieselsäure entsprechen würde. Je weniger verarbeitet, „raffinirt", das Eisen ist, desto mehr Schlacke enthält es; indessen wird die dadurch veranlasste Ungenauigkeit in der Bestimmung des Siliciumgehaltes kaum jemals so erheblich sein, um bei Werthbestimmungen von Eisensorten Berücksichtigung zu verdienen. Um jedoch in Ausnahmefällen eine gesonderte Bestimmung auszuführen, behandelt Eggertz[1]) das zu untersuchende, fein gepulverte Eisen mit der 15fachen Menge Jod und ebenso viel Wasser in einem Becherglase, welches durch Eiswasser gekühlt ist, bis zur Zersetzung des Eisens, verdünnt mit Wasser, filtrirt, wäscht den Rückstand im Glase mit ganz verdünntet Salzsäure, dann auf dem Filter mit Wasser rein aus, spritzt ihn vom Filter in einen Platintiegel, setzt concentrirte Sodalösung zu, erhitzt mit derselben eine Stunde lang im kochenden Wasserbade, giesst dann die klare Lösung durch ein Filter und kocht den Rückstand mit verdünnter Sodalösung (1 ccm concentrirte Lösung mit 2 ccm Wasser) abermals eine Stunde, wobei alle vom Siliciumgehalte des Eisens stammende Kieselsäure gelöst und in bekannter Weise bestimmt wird. Im Rückstande bleibt neben dem Kohlenstoff die Schlacke, welche nach Verbrennung der Kohle aufgeschlossen und untersucht werden kann. Nach Beobachtungen des Ref. gelingt es jedoch nicht immer, Siliciumeisen oder Siliciummangan anders als durch Schmelzen mit Soda und Salpeter zu zersetzen; in diesem Falle giebt also die Schlackenbestimmung nach Eggertz' Methode zu hohe, die Siliciumbestimmung zu niedrige Resultate.

Bestimmung des Phosphors. Man vereinigt dieselbe zweckmässig mit der Siliciumbestimmung, verwendet demnach 1 bis 4 g Eisen und stellt die Lösung, genau wie bei der Siliciumbestimmung beschrieben wurde, her. Die von der Kieselsäure u. s. w. abfiltrirte Flüssigkeit nebst Waschwasser wird durch Eindampfen so weit eingeengt, dass 1 g gelösten Eisens in höchstens 20 ccm Flüssigkeit enthalten sind, dann wird die Phosphorsäure entweder 1. durch die Kaliummolybdatmethode nach Korschelt (S. 209); oder 2. durch die Ammoniummolybdat-Magnesiummethode nach Sonnenschein (S. 207); oder 3. durch die Ammoniummolybdat-

[1]) Op. cit. S. 103.

methode mit directer Wägung nach Finkener (S. 208) bestimmt. Die Korschelt'sche Methode ist bei Eisensorten, welche nicht weniger als 0,5 und nicht mehr als 1,75 Proc. P enthalten, anwendbar, falls eine annähernde Bestimmung ausreicht, jedoch empfiehlt es sich, bei dieser Methode nicht mehr als 1 g Eisen zur Untersuchung zu verwenden und mithin, falls ein geringer Siliciumgehalt die Auflösung grösserer Eisenmengen räthlich erscheinen liess, einen aliquoten Theil der gesammten erhaltenen und auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Lösung mit Hülfe der Pipette herauszuheben und für die Phosphorbestimmung zu benutzen; die Sonnenschein'sche Methode ist bei reichlichem Phosphorgehalte die geeignetste und zuverlässigste; die Finkener'sche dagegen aus den oben erörterten Gründen bei kleinem Phosphorgehalte vorzuziehen.

Bestimmung des Schwefels. *Uebersicht.* Für dieselbe sollen im Folgenden drei Methoden beschrieben werden. Die einfachste derselben, Eggertz'sche Schwefelprobe benannt, verliert um so mehr an Zuverlässigkeit, je höher der Schwefelgehalt des zu untersuchenden Eisens steigt. Nun enthält aber nur die geringere Zahl Eisensorten mehr als 0,05 bis 0,06 Proc. Schwefel; für schmiedbares Eisen ist bekanntlich schon ein Gehalt von 0,04 Proc. die Grenze, über welche hinaus das Eisen unbrauchbar wird. Diese Grenze aber lässt sich durch die Eggertz'sche Probe mit Zuverlässigkeit nachweisen und überdies pflegt es in der Praxis weniger darauf anzukommen, den Schwefelgehalt auf tausendstel Procente genau zu bestimmen, als vielmehr einfach zu prüfen, ob derselbe nicht ein gewisses Maass übersteigt. Hierfür ist die Eggertz'sche Probe wegen ihrer Einfachheit und Raschheit — die ganze Untersuchung incl. des Abwägens beansprucht kaum mehr als 20 Minuten — ausserordentlich gut geeignet und verdient alle Beachtung der Praktiker; auch ist sie als Vorprüfung vor einer genaueren Bestimmung empfehlenswerth, um dem gefundenen Schwefelgehalte entsprechend für die letztere eine grössere oder geringere Menge Material zu verwenden. Das als Brommethode bezeichnete Verfahren giebt sehr genaue Resultate, erfordert aber die Aufstellung eines grösseren Apparats und eignet sich deshalb vorzugsweise für wissenschaftliche Untersuchungen; ein drittes Verfahren, als Eisenchloridmethode bezeichnet, eignet sich hauptsächlich für genauere Bestimmungen in ganz kleinen Laboratorien, wo man die Aufstellung eines Apparats gern vermeidet, erfordert aber längere Zeit als die Brommethode und giebt leicht etwas zu hohe Resultate, insofern hier die gebildete Schwefelsäure aus einer alkalireichen Lösung gefällt werden muss, wobei bekanntlich leicht eine gewisse Menge Alkalien mit niederfällt.

a. *Schwefelprobe nach Eggertz*[1]). Dieselbe beruht auf der Färbung eines Silberblechs durch den beim Zersetzen von Schwefeleisen sich entwickelnden Schwefelwasserstoff. Erforderlich sind:

[1]) a. a. O. S. 79.

1. Ein Silberblech, ca. 15 mm lang, 6 mm breit, 1 mm stark, aus einer Legirung von 75 Thln. Silber mit 25 Thln. Kupfer bestehend (reines Silber giebt bei Einwirkung des Schwefelwasserstoffs weniger scharfe Färbungen und ist deshalb nicht zu gebrauchen), in der Nähe des Randes an der einen schmalen Seite mit einem kleinen Loche versehen, um es an einem Drahte in senkrechter Lage aufhängen zu können. Die norddeutschen, vor 1857 geprägten Thaler, von denen augenblicklich noch viele im Umlaufe sind, besitzen die vorgeschriebene Zusammensetzung und lassen sich ohne Schwierigkeit zu Blech auswalzen. Nothwendig ist jedoch eine durchaus gleichmässige Mischung der Legirung, die auch bei Münzen nicht immer gefunden wird. Man kann sich von derselben überzeugen, wenn man Stücke des Blechs einer schwefelwasserstoffhaltigen Atmosphäre aussetzt oder über dem geöffneten Halse einer Flasche hin und her führt. Ist die Mischung ungleichartig, so erscheint die Reaction an den kupferreicheren Stellen stärker, an den silberreicheren schwächer; dadurch wird aber die quantitative Schätzung sehr erschwert. Das Blech muss vor dem Gebrauche auf das Sorgfältigste geputzt werden, ohne mit den Fingern berührt zu werden oder gar mit Fett in Berührung zu kommen. Man bedient sich eines mit weichem Leder überzogenen und mit feinem Sandsteinpulver bestreuten Streichriemens, auf welchem das mit aufgelegtem Papier oder einer geeignet geformten kleinen Zange erfasste Blech hin und her geführt wird, bis es ganz blank erscheint; man reinigt es dann mit Filtrirpapier von anhaftendem Schleifmateriale.

2. Ein Draht aus Feinsilber oder Platin, ca. $^1/_2$ mm stark, 40 mm lang, zum Aufhängen des Silberblechs dienend und deshalb S-förmig gebogen.

3. Eine Flasche aus Glas, cylinderförmig, mit kurzem, etwas verengtem Halse, im Lichten ca. 23 mm weit, 120 mm bis an den Hals hoch, Halsöffnung 15 mm weit. Der Hals wird durch einen gut passenden Kork verschlossen, an dessen unterer Seite in der Mitte eine kleine Oese aus Silber- oder Platindraht befestigt ist, um den zum Aufhängen des Blechs dienenden Draht einhängen zu können.

4. Schwefelsäure von 1,23 specif. Gewicht. Man erhält dieselbe durch Vermischen von 27 ccm englischer Schwefelsäure mit 100 ccm Wasser und hebt sie in einem gut verschlossenen Glase zum Gebrauche auf.

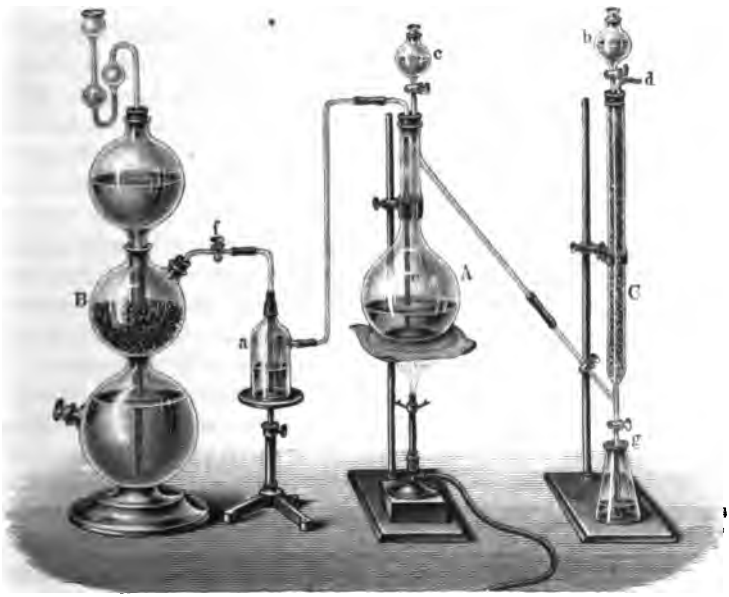
Von dem zu untersuchenden, fein zerkleinerten Eisen wägt man 0,1 g ab, bringt dasselbe auf den Boden der Flasche, giebt 1,5 g oder 1,3 ccm Schwefelsäure von der angegebenen Concentration hinzu und stöpselt nun rasch die Flasche mit dem bereit gehaltenen Korke zu, an welchem man zuvor das Silberblech mit dem Drahte derartig befestigt hat, dass es diametral in der Flasche hängt und sein oberer Rand sich 8 bis 10 mm unterhalb des Korks befindet. Man schüttelt vorsichtig um und überlässt das Silber 15 Minuten lang während ruhigen Stehens in gewöhnlicher Zimmertemperatur der Einwirkung des sich entwickelnden Gases;

dann nimmt man es heraus und prüft die entstandene Anlauffarbe. Blieb das Blech unverändert, so war das Eisen schwefelfrei; eine lichtgelbe Färbung (heller als Messing) entspricht 0,01 Proc. S, eine messinggelbe 0,02, eine goldgelbe 0,03, eine tombakbraune 0,04, desgl. mit einem schwachen Stiche ins Blaue 0,05, desgl. mit einem stärkeren Stiche ins Blaue 0,06, desgl. mit ebensoviel Blau als Braun 0,08, eine uhrfederblaue Färbung mit noch deutlich erkennbarem Braun 0,10, desgl. mit einer Spur Braun 0,15, desgl. ohne Braun 0,20, eine bleigraue Färbung mehr als 0,20 Proc. S.

Schwefelgehalte bis zu 0,04 Proc. (tombakbraune Färbung) sind auf diese Weise scharf charakterisirt; höhere weniger deutlich. Eine genaue Stufenleiter der Farbentöne kann man erhalten, wenn man eine Anzahl Silberbleche durch Hin- und Herführen über dem Halse einer Flasche mit Schwefelammonium in entsprechender Weise anlaufen lässt und dann in einer luftdicht verstöpselten Flasche aufbewahrt.

b. *Brommethode* (nach Johnston, Classen u. A.). Man verwendet 5 bis 10 g, je nachdem die Eggertz'sche Probe einen grösseren oder geringeren Schwefelgehalt angezeigt hat und bringt die Probe in den ca. $^3/_4$ Liter haltenden Kolben *A* des in Fig. 64 abgebildeten

Fig. 64.



Apparats. *B* ist ein Gasentwickelungsapparat für Wasserstoff oder Kohlensäure, *a* eine Waschflasche mit Quecksilberchloridlösung zur Reinigung des Gases von Schwefelwasserstoff; *C* ein Glasrohr, ca. 600 mm lang, 20 mm weit, unten verengt und mit Abzweigung und zwei Glas-

hähnen versehen, von denen der in dem Zweigrohre befindliche etwas oberhalb der Horizontalebene angebracht sein muss, welche man sich durch die Uebergangsstelle aus dem stärkeren in den verengten Theil des Glasrohrs gelegt denken kann. Das Rohr *C* wird mit groben Glasperlen gefüllt. In dem Hahntrichter *b* befindet sich eine Lösung von Brom in Salzsäure, *d* ist ein Ableitungsrohr für das entweichende Gas, dessen herausragendes Ende man zweckmässiger Weise, um nicht durch die Bromdämpfe belästigt zu werden, abwärts biegt und in ein bedecktes Gläschen mit Kalilauge eintauchen lässt. Auf das Eisen in dem Kolben *A* bringt man eine kleine Menge ausgekochten Wassers, prüft dann durch Oeffnen des Hahns *f* und Schliessen des Hahns in dem Ansatzstücke des Rohrs *C*, ob der Apparat dicht ist und lässt zunächst längere Zeit Gas aus dem Entwickelungsapparate *B* durch den ganzen Apparat hindurchgehen, um die Luft vollständig zu verdrängen. Alsdann tröpfelt man aus dem Hahntrichter *b* so viel Bromlösung in das Rohr *C* (während der Hahn bei *g* geschlossen gehalten wird), dass die Glasperlen vollständig davon benetzt sind, füllt dann den Hahntrichter *c* auf dem Kolben *A* mit Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht und lässt einen Theil derselben (5 bis 10 ccm) langsam in den Kolben *A* hineinlaufen. Es beginnt alsbald die Lösung des Eisens unter Entwickelung von Gas, welches durch das Rohr *C* hindurch entweicht. Der im Eisen enthaltene Schwefel wird hierbei zunächst als Schwefelwasserstoffgas verflüchtigt, durch die Bromlösung in *C* aber zu Schwefelsäure oxydirt und als solche zurückgehalten. Das Hindurchleiten von Gas aus dem Apparate *B* kann während dieser Zeit durch einen Quetschhahn auf dem kleinen Verbindungsschlauche oberhalb *A* unterbrochen werden. Wenn die Gasentwickelung in *A* sich vermindert, lässt man wiederholt frische Säure aus *c* nachlaufen und erwärmt schliesslich, wenn hierdurch keine stärkere Entwickelung mehr eintritt, allmälig bis zum Sieden. Wird die Bromlösung in *C* entfärbt, so lässt man sie durch Oeffnen des Hahns *g* in den darunter gestellten kleinen Becherkolben ablaufen und frische Lösung aus *b* zutreten. Wenn schliesslich die Gasentwickelung in *A* vollständig aufgehört hat — ein Zeichen, dass die Lösung des Eisens beendet ist —, leitet man nochmals einige Zeit Gas aus *B* hindurch, lässt alle in *C* befindliche Bromlösung in den Becherkolben ablaufen, wäscht mit destillirtem Wasser die Glasperlen rein aus, dampft die Lösung im Wasserbade ein, bis nur die Schwefelsäure zurückgeblieben ist, verdünnt mit etwas Wasser, filtrirt die aus dem Kohlenwasserstoff entstandene und bei Verflüchtigung des Broms hinterbleibende kohlige Substanz ab und fällt in dem Filtrate die Schwefelsäure durch Baryumchlorid. Die Eisenchlorürlösung in *A* kann zur Bestimmung des Mangans u. s. w. benutzt werden.

Da man bei der beschriebenen Methode die Schwefelsäure in einer Lösung erhält, die frei ist von irgend welchen Basen oder Salzen, durch welche bekanntlich die Richtigkeit der Bestimmung leicht beeinträchtigt werden kann, so ist die Bromlösung als Oxydationsmittel anderen zu demselben Zwecke vor-

geschlagenen Substanzen in demselben Apparate (z. B. Chamäleonlösung) entschieden vorzuziehen. Statt des Rohrs *C* lässt sich im Nothfalle auch ein anderer mit Bromlösung gefüllter Absorptionsapparat (z. B. Varrentrapp'scher Stickstoffbestimmungsapparat) benutzen, doch verdient ersteres wegen der grösseren Berührungsfläche den Vorzug.

c. *Eisenchloridmethode* (nach Gintl). Man benutzt, wie bei der vorigen Bestimmung, 5 bis 10 g Eisen und behandelt dasselbe in gewöhnlicher Zimmertemperatur mit einer Lösung der 20- bis 25fachen Menge käuflichen neutralen Eisenchlorids in Wasser bis zur Zersetzung, welche nach $^1/_2$ bis 1 Stunde beendet zu sein pflegt. Das Eisen geht als Chlorür in Lösung, Schwefeleisen, Phosphoreisen, Kohlenstoff u. s. w. bleiben zurück. Man filtrirt durch ein kleines Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus, trocknet in gelinder Wärme, mischt den vom Filter möglichst befreiten Rückstand nebst der Filterasche im Platintiegel mit der gleichen Menge Salpeter und der fünffachen Menge Natriumkaliumcarbonat, schmilzt bis zum Aufhören der Gasentwickelung, löst die Schmelze in Wasser, filtrirt von zurückbleibendem Eisenoxyd u. s. w. ab, säuert mit Salzsäure an, dampft zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit wenig Salzsäure, löst in Wasser und fällt, nachdem die Kieselsäure abgeschieden ist, die Schwefelsäure aus der heissen Lösung durch Baryumchlorid (vergl. S. 210).

Auch zur Phosphorbestimmung ist dieselbe Methode brauchbar, da sich der Phosphorgehalt des Eisens als Phosphorsäure neben der Schwefelsäure in Lösung befindet; dagegen nicht brauchbar ist sie zur Siliciumbestimmung, da nicht die ganze Menge des Siliciumgehalts ungelöst zurückbleibt. Auch für die Kohlenstoffbestimmung giebt sie weniger gute Resultate als die oben beschriebene Zerlegung durch Kupferammoniumchlorid.

Bestimmung des Mangans, Kupfers, Kobalts, Nickels, Arsens. Man kann hierzu entweder die bei der Siliciumbestimmung erhaltene Lösung benutzen, sofern sie nicht für die Phosphorbestimmung dienen soll, oder auch die bei der Schwefelbestimmung nach der Brommethode in der Kochflasche zurückbleibende Eisenchlorürlösung. In letzterem Falle filtrirt man, wäscht den Rückstand aus, trocknet, glüht, schmilzt mit Soda und Salpeter, scheidet die Kieselsäure wie gewöhnlich ab und fügt das von derselben ablaufende, meistens manganhaltige Filtrat zu dem schon vorhandenen. Man führt dann durch Kochen mit Salpetersäure alles Eisenchlorür in Chlorid über, prüft mit Ferridcyankalium, ob die Umwandlung beendet ist, verdünnt, sofern nicht die ganze Lösung zur Bestimmung verwendet werden soll, auf ein bestimmtes Volumen und misst einen gewissen, der zu verwendenden Eisenmenge entsprechenden Theil davon ab. Bei schmiedbarem Eisen kann man 5 g, bei grauem Roheisen und gewöhnlichem Weisseisen 1 bis 2 g, bei Spiegeleisen 0,7 bis 1 g, bei Ferromanganen 0,3 bis 0,5 g verwenden. Man trennt nun das Eisen von den übrigen Metallen entweder nach der Acetatmethode (S. 194) oder der Ammoniumcarbonatmethode (S. 197); letztere ist stets vorzuziehen, wenn Kupfer bestimmt werden soll oder sehr genaue

Bestimmungen des Mangans verlangt werden, doch versäume man in diesem Falle nicht, der Lösung eine der vorhandenen Manganmenge proportionale Menge Ammonchlorid zuzusetzen. Bei der Acetatmethode fällt man, wie oben beschrieben wurde, Mangan durch Brom; bei der Ammoniumcarbonatmethode wird zunächst, nachdem das Eisen vollständig ausgefällt ist, vorhandenes Kupfer (durch bläuliche Färbung der Lösung erkennbar) vermittelst Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung ausgeschieden und als Kupfersulfid gewogen, dann das Mangan nach Neutralisation der Lösung mit Ammoniak durch Schwefelammonium gefällt (S. 197) [1]). Kobalt und Nickel, welche hierbei, sofern sie zugegen sind, mit dem Mangan niedergeschlagen werden, lassen sich, wie auf S. 202 beschrieben wurde, von demselben trennen, worauf das Mangan abermals als Sulfür gefällt wird. Enthielt das Eisen Arsen, so befindet sich dasselbe in dem Eisenoxydniederschlage und lässt sich nach dem auf S. 200 beschriebenen Verfahren bestimmen. Zur Bestimmung des Eisengehalts, welche als Controle bisweilen zweckmässig sein kann, löst man den Eisenoxydniederschlag in möglichst wenig Salzsäure, fällt durch Ammoniak in Siedhitze, wäscht (anfänglich durch Decantiren) mit heissem Wasser so lange aus, bis das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silberlösung nicht mehr opalisirt, trocknet, glüht im Porcellantiegel bis das Gewicht constant bleibt, und wägt das zurückbleibende Eisenoxyd plus Phosphorsäure. Eine Bestimmung des Eisens durch Maassanalyse mit Zinnchlorür in der erhaltenen Lösung ist nur dann ausführbar, wenn die meistens vorhandene, mit dem Eisenoxyd stets niederfallende und wieder in Lösung gehende kohlige Substanz vorher durch Glühen zerstört war, sei es nach beendigter Lösung des Eisens in Salpetersäure, sei es nach Fällung des Eisenoxyds.

Indirecte Manganbestimmung. Bisweilen kann die Aufgabe vorliegen, in Ferromanganen oder manganreicheren Spiegeleisensorten rasch eine annähernd genaue Manganbestimmung (auf 0,5 Proc. Differenz) auszuführen, ohne auf die übrigen Körper Rücksicht zu nehmen, ein Fall, welcher z. B. auf Bessemer- oder Martinwerken nicht selten ist. Hierfür ist ausser der im Anhange beschriebenen maassanalytischen Bestimmung eine Differenzmethode anwendbar, beruhend auf der Thatsache, dass die manganreichen Spiegeleisensorten stets durchschnittlich 5 Proc., Ferromangan mit ca. 30 bis 50 Proc. Mn durchschnittlich 5,5 Proc., bei 50 bis 70 Proc. Mn 6 Proc. und noch manganreichere Ferromangane bis zu 7 Proc. Kohlenstoff enthalten, während der Gehalt an allen sonstigen fremden Körpern (Silicium, Schwefel, Phosphor, Kupfer) zusammengenommen in sämmtlichen erwähnten Eisenmanganlegirungen durchschnittlich 0,5 Proc. beträgt. Man löst also etwa 0,5 g des zu untersuchenden Eisens bei Luftabschluss in verdünnter Schwefelsäure (S. 186),

[1]) Maassanalytische Manganbestimmung siehe im Anhange.

bestimmt den Eisengehalt durch titrirte Chamäleonlösung und addirt für Kohlenstoff und fremde Körper

bei einem Eisengehalte			bis 20	Proc.	. . . . .	7,5	Proc.
„	„	„	„ 45	„	. . . . .	6,5	„
„	„	„	„ 65	„	. . . . .	6	„
„	„	„	über 65	„	. . . . .	5,5	„

hinzu; der Rest ist Mangan.

Bestimmung des Chroms. In manchen Roheisensorten findet sich Chrom als unabsichtlicher Bestandtheil bis 2 Proc., im Chromstahle als constituirender Bestandtheil von 0,1 bis 1 Proc., selten darüber. Diese geringen Mengen im Verhältnisse zu der Menge des Eisens lassen eine besondere Trennungsmethode als zweckmässig erscheinen. Man löst[1]) 5 g des Roheisens oder Stahls bei Luftabschluss (wozu der auf S. 186 abgebildete Apparat geeignet ist) in einem Gemische von 200 ccm Wasser mit 25 ccm Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht, kocht einige Zeit, bis alle Gasentwickelung aufgehört hat, lässt dann so viel Wasser übersteigen, dass die Flüssigkeit auf ca. 400 ccm verdünnt ist, lässt erkalten und setzt, ohne zu filtriren, vorsichtig Baryumcarbonat in geringem, aber deutlich erkennbarem Ueberschusse hinzu, verkorkt die Flasche luftdicht und lässt mindestens 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen. Chromoxyd wird hierdurch gefällt, während alles in Form von Chlorür vorhandene Eisen in Lösung bleibt. Man filtrirt, wäscht rasch mit kaltem Wasser aus, spritzt den Rückstand in ein kleines Becherglas, behandelt ihn mit Salzsäure und fällt in der Siedhitze — ohne die rückständig bleibende Kohle u. s. w. abzufiltriren — durch Ammoniak sämmtliches Chromoxyd nebst etwa vorhandenen geringen Mengen Eisenoxyd aus, während alles Baryumsalz gelöst bleibt. Der Niederschlag wird auf ein kleines Filter gebracht, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, dann im Platintiegel, nachdem das Filter eingeäschert ist, mit 3 g Natriumcarbonat und 0,5 g Salpeter bis zum Aufhören der Gasentwickelung geschmolzen. Die Schmelze, welche alles Chrom als Natriumchromat enthält, wird mit Wasser behandelt, die entstehende Lösung von dem zurückbleibenden Eisenoxyd abfiltrirt, dann zur Abscheidung der Kieselsäure und Reduction der Chromsäure mit Alkohol zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure behandelt, in Wasser gelöst, die Kieselsäure abfiltrirt, aus dem Filtrate Chromoxyd in Siedhitze durch Ammoniak gefällt, geglüht und gewogen.

Bei Untersuchung von chromreicheren Eisenchromlegirungen, welche bei Darstellung des Chromstahls benutzt werden, kann man in derselben Weise verfahren, verwendet jedoch nur $^1/_2$ bis 1 g zur Untersuchung.

Bestimmung des Wolframs. Im Wolframstahle findet man 1 bis 9 Proc., in den zur Darstellung desselben benutzten Eisenwolfram-

[1]) Methode von Galbraith, Dingler's polytechnisches Journal 226, S. 399.

legirungen bis 40 Proc. Wolfram. Man verwendet demnach 0,5 bis 2 *g* Eisen zur Untersuchung, zersetzt dasselbe durch längeres Erhitzen mit Königswasser, dampft zur Trockne ein, löst wieder in Salzsäure, filtrirt und wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser aus. Der Rückstand, welcher aus Wolframsäure, Kieselsäure, Graphit und den unzersetzten Eisenverbindungen besteht, wird getrocknet, mit Natriumkaliumcarbonat unter Zusatz von etwas Salpeter geschmolzen, die Schmelze wird mit Wasser gelöst, mit Salzsäure zwei- bis dreimal zur Trockne verdampft, im Luftbade auf 120° erwärmt, wieder in Salzsäure gelöst, filtrirt und mit salzsäurehaltigem Wasser rein ausgewaschen (bei Anwendung reinen Wassers geht die Wolframsäure theilweise durchs Filter). Man trocknet, entfernt den aus Wolframsäure und Kieselsäure bestehenden Rückstand so vollständig als möglich vom Filter, äschert das letztere ein, glüht und wägt. Zur Entfernung der Kieselsäure bringt man nun ein Stückchen Ammonfluorid in den Tiegel, setzt einige Tropfen Wasser hinzu, dampft ein, erhitzt den Rückstand anfangs ganz gelinde, dann sehr allmälig bis zum Glühen und zur völligen Austreibung der Fluorverbindungen und wägt abermals. Die Differenz giebt die Kieselsäure an, entsprechend dem Siliciumgehalte des untersuchten Eisens; der Rückstand ist Wolframsäure. 1 Gewichtstheil Wolframsäure enthält $^{23}/_{29}$ Gewichtstheile metallisches Wolfram.

Schlacken. Sämmtliche Schlacken enthalten Kieselsäure (Hochofenschlacken 25 bis 65 Proc., Bessemerschlacken 12 bis 55 Proc., Herdfrisch-, Puddel- und Schweissschlacken 5 bis 35 Proc.); Aluminium, Calcium und gewöhnlich auch Magnesium finden sich reichlich in den Hochofenschlacken, in kleinen Mengen auch in den übrigen; Eisen ist in den Hochofenschlacken in einem Betrage bis zu 3 Proc., in den Bessemerschlacken bis zu 14 Proc., in den übrigen Frischschlacken bis zu 70 Proc. (theils als Oxydul, theils als Oxyd) vertreten; Manganoxydul findet sich vorwiegend in den Bessemerschlacken (30 bis 40 Proc.), in geringeren Mengen aber auch in fast allen übrigen Schlacken; Schwefel erscheint als Calciumsulfid vorwiegend in den Schlacken der Kokshochöfen, als Mangansulfid oder Mangansulfat auch in manchen Frischschlacken; Phosphorsäure findet sich in manchen Frischfeuer- und Puddelschlacken bis zu 17 Proc., in Hochofen- und Bessemerschlacken dagegen nur in Spuren.[1]) Ausserdem können Baryum, Strontium, Alkalien, Titansäure u. s. w. zugegen sein.

Viele Schlacken sind durch concentrirte Salzsäure, wenn sie im feingepulverten Zustande längere Zeit damit in mässiger Wärme behandelt werden, zersetzbar; andere müssen durch Schmelzen mit der vier- bis fünffachen Menge Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen werden (falls Alkalien bestimmt werden sollen, durch Ammonfluorid oder Flusssäure). Kieselsäure, Phosphorsäure, Eisenoxyde, Mangan, Aluminium, Erdalkalimetalle

[1]) Bessemerschlacken, bei Anwendung des neueren basischen Verfahrens gewonnen, können dagegen bis zu 14 Proc. Phosphorsäure enthalten.

und Alkalien lassen sich in derselben Weise bestimmen, wie es bei den Erzen beschrieben wurde; Schwefel lässt sich in den durch Säuren zersetzbaren Schlacken sehr genau nach der auf S. 229 beschriebenen Brommethode bestimmen, nicht zersetzbare schmilzt man mit 4 Thln. Natriumcarbonat und $^1/_2$ Thl. Salpeter, löst die Schmelze mit Wasser aus dem Tiegel, filtrirt die Oxyde des Eisens u. s. w. ab, dampft mehrmals mit Salzsäure zur Trockne, scheidet die Kieselsäure wie gewöhnlich ab und fällt die Schwefelsäure durch Baryumchlorid.

Gase. *Uebersicht.* Seit den Untersuchungen Bunsen's, Ebelmen's, Tunner's u. A. über die Zusammensetzung der Hochofengase hat sich die Erkenntniss mehr und mehr Bahn gebrochen, welche grosse Wichtigkeit solche Untersuchungen auch für den praktischen Betrieb besitzen. Denn in der Zusammensetzung der entweichenden Gase, vorzugsweise bei Hochöfen, aber auch bei manchen anderen Schmelz- und Erhitzungsapparaten, spiegelt sich der Verlauf des betreffenden Processes oft deutlicher als in der Zusammensetzung der übrigen Erzeugnisse ab; eine Bilanz der Wärmeerzeugung und des Wärmeverbrauchs im Ofen aber lässt sich nur aufstellen, wenn die Zusammensetzung der entweichenden Gase bekannt ist. Dieselbe ist nun qualitativ bei fast allen eisenhüttenmännischen Processen ziemlich übereinstimmend und ergiebt als Bestandtheile fast regelmässig Stickstoff und Kohlenoxyd; meistens Kohlensäure; häufig Wasserstoff, Kohlenwasserstoff (CH_4 und C_2H_4), bisweilen freien Sauerstoff. Sonstige gasförmige Körper (Schwefel- und Siliciumverbindungen u. s. w.) finden sich höchstwahrscheinlich ebenfalls in vielen Oefen; jedoch ist ihre Menge verhältnissmässig so gering, dass sie meistens vernachlässigt werden. Da, wie gesagt, die Untersuchung von Hochofengasen am häufigsten vorkommt und die Untersuchung anderer Gase des Eisenhüttenbetriebes im Wesentlichen mit jener übereinstimmen dürfte, so soll in Folgendem vorzugsweise auf diese Rücksicht genommen werden.

Das Probenehmen und die Staubbestimmung. Wenn Gichtgase untersucht werden sollen und der Ofen eine geschlossene Gicht besitzt, bei welcher sämmtliche Gase in einem gemeinschaftlichen Rohre vereinigt werden (Parry'scher, Langen'scher, von Hoff'scher Gichtgasfang u. a.), so erhält man eine annähernd genaue Durchschnittsprobe, wenn man jenes Rohr an einer geeigneten Stelle anbohrt, ein dünnes schmiedeeisernes Rohr (unter Umständen Bleirohr, Glasrohr oder Porcellanrohr) darin befestigt und mit dem Sammelgefässe in Verbindung setzt. Wo es thunlich ist, lässt man das Entziehungsrohr diametral durch den ganzen Querschnitt des Gasleitungsrohrs hindurchgehen und versieht es innerhalb dieses Querschnitts mit einem schmalen Längsschlitze oder auch zahlreichen Durchbohrungen, durch welche die Gase eintreten können, um in solcher Weise auch in demjenigen Falle eine

annähernd genaue Durchschnittsprobe zu erhalten, dass die Gase innerhalb des Röhrenquerschnitts nicht gleichmässig gemischt sein sollten.

Weit schwieriger wird die Aufgabe der Gewinnung einer richtigen Durchschnittsprobe, wenn nur ein Theil der Gichtgase entzogen wird, sei es durch ein in die Mitte der offenen Gicht eingehängtes Rohr (Darby'sches Rohr), sei es an den Wänden durch Oeffnungen im Schachtmauerwerke oder einen eingehängten Cylinder (Pfordt'scher Gasfang). Denn hier kommt der Umstand in Betracht, dass in Folge der Vorgänge im Ofeninnern die Gase an den Wänden kohlenoxydreicher, in der Mitte kohlensäurereicher sind, eine Probe aus dem Gasleitungsrohre demnach in derselben Weise von der durchschnittlichen Zusammensetzung abweichen wird, je nachdem die Entziehung in der Mitte oder an den Wänden stattgefunden hat. Das sicherste Mittel, diesen Uebelstand zu umgehen, ist jedenfalls die Anwendung eines interimistischen Gichtverschlusses (Deckels), durch welchen die Gase während der Probenahme sämmtlich gezwungen werden, in das Leitungsrohr einzutreten.

Es möge hier darauf hingewiesen werden, dass ausserdem die Zusammensetzung der Gase etwas differiren wird, je nachdem die Probe unmittelbar nach einem frischen Aufgichten oder längere Zeit nachher entnommen war, dass es für genaue Untersuchungen mithin rathsam ist, entweder sowohl vor als nach dem Aufgichten eine Probe zu nehmen; oder, was jedenfalls noch besser ist, die Probenahme so einzurichten, dass sie auf einen längeren Zeitabschnitt (2 bis 3 Stunden) während dessen die Begichtung regelmässig fortgeht, ausgedehnt wird. Sollen aus tieferen Stellen des Ofenschachtes Proben genommen werden, so bedient man sich gewöhnlich eines senkrechten schmiedeeisernen Rohres, welches man von oben mit den Gichten bis zur entsprechenden Tiefe niedergehen lässt, nach Bedürfniss durch Aufschrauben frischer Rohrenden verlängert und schliesslich durch ein Kniestück und Bleirohr mit dem Sammelgefässe in Verbindung setzt. Aus der Nähe der Formen wird man in vielen Fällen Gasproben in bequemer Weise erhalten, wenn man statt des senkrechten Rohrs ein horizontales Rohr durch eine Oeffnung im Mauerwerke des Ofens hineinschiebt. Da jedoch in diesen hoch erhitzten Ofenzonen eine chemische Einwirkung der Gase auf das Gasentziehungsrohr, durch welche die Zusammensetzung derselben erheblich geändert werden kann, nicht ausgeschlossen ist, ja sogar eine Schmelzung des letzteren eintreten kann, so empfiehlt Winkler mit Recht sowohl bei der Entnahme durch ein senkrechtes als durch ein wagerechtes Rohr die Anwendung einer Wasserkühlung [1]). Man lässt zu diesem Zwecke das Entziehungsrohr durch ein zweites, weiteres Rohr hindurchgehen, mit einem durchbohrten Boden versehen, in welchem das Ende des erste-

[1]) Dr. Clemens Winkler, Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase, 1. Abtheilung: Qualitative Analyse, Freiberg 1876, S. 16; 2. Abtheilung: Quantitative Analyse, Freiberg 1877, S. 7 (nebst Abbildung).

ren wasserdicht befestigt ist; ein drittes Rohr, entweder concentrisch mit beiden oder neben dem Gasrohre excentrisch in dem weiteren Rohre befestigt, endigt in kurzer Entfernung oberhalb des Bodens des letzteren und dient zur continuirlichen Zuführung des Kühlwassers, welches alsbald das ganze äussere Rohr erfüllt, das Gasrohr umhüllt und durch einen Stutzen am vorderen Ende des weiten Rohres abfliesst. Bei einer etwa nothwendigen Verlängerung der Rohre durch Anschrauben wird jedes der äusseren Rohrenden mit einem besonderen Stutzen versehen, welcher durch einen Stopfen geschlossen wird, sobald man ein neues Rohr anschraubt. Eine solche Kühlung bei Gasentziehung aus hoch erhitzten Räumen ist für wissenschaftliche Untersuchungen auch aus dem Grunde unerlässlich, weil allein dadurch einer Vereinigung dissociirter Gase (Kohlenoxyd und Sauerstoff etc.) mit einiger Wahrscheinlichkeit vorgebeugt werden kann. Stets muss jedoch auch hierbei die Thatsache im Auge behalten werden, dass auch in den unteren Ofenzonen die Zusammensetzung der Gase an dem Umfange eines und desselben Ofenquerschnittes stets eine andere ist, als nach der Mitte zu, und man aus diesem Grunde gezwungen ist, eine grössere Anzahl Proben aus verschiedenen Stellen desselben Ofenquerschnittes zu entnehmen, wenn man nur annähernd richtige Durchschnittsresultate erhalten will.

In vielen Fällen führen die Gase der metallurgischen Oefen feste Theilchen mit sich (Kieselsäure, Sulfate, Chloride, Cyanide etc.), theils mechanisch aus der Beschickung mitgerissen, theils aus condensirten Ofenproducten bestehend, welche sich als Gichtstaub oder Flugstaub in der Leitung absetzen und deren genauere Untersuchung bisweilen wünschenswerth sein kann. Stöckmann[1]) wendet zu der Bestimmung dieser Staubmenge ein zu einer Spitze ausgezogenes, 60 bis 80 mm langes, mit geglühtem Asbest gefülltes und gewogenes Glasrohr an, welches in dem vorderen Ende des Entziehungsrohrs derartig befestigt wird, dass das Gas durch dasselbe hindurchstreichen muss, dabei seinen Staub an dem Asbest absetzend. Das hindurchgegangene Gas wird gemessen (man muss ca. 20 l Gas hindurchgehen lassen), das Glasrohr einige Zeit im Exsiccator getrocknet und gewogen. Man kann solcherart leicht die in der Volumeneinheit des Gases enthaltene Staubmenge berechnen. Ebenso lässt sich der Wassergehalt finden, wenn man hinter dem Asbestrohre ein gewogenes Chlorcalciumrohr einschaltet.

Bevor das für die Untersuchung bestimmte Gas gesammelt wird, ist es selbstverständlich erforderlich, erst einige Zeit hindurch Gas durch die Leitungsröhren hindurchströmen zu lassen, um die atmosphärische Luft vollständig aus denselben zu verdrängen.

Die Sammelgefässe. Bunsen benutzt Glasröhrchen von 40 bis 60 ccm Inhalt, an den Enden zu Spitzen ausgezogen und durch kurze

[1]) Stöckmann, Die Gase des Hochofens und der Siemens-Generatoren. Ruhrort 1876, S. 31.

Kautschukröhren zu einer Reihe verbunden. Das eine Ende dieser Reihe steht mit dem Gasentziehungsrohre, das entgegengesetzte mit einem Aspirator in Verbindung. Wenn die Röhren mit Gas gefüllt sind, erwärmt man sie gelinde, verschliesst beide Enden und schmilzt, wenn die Temperatur so weit gesunken ist, dass der äussere Luftdruck den inneren ein wenig überwiegt, mit Hülfe eines Löthrohrs jedes einzelne Röhrchen, bevor man es aus der Verbindung löst, an beiden Enden zu [1]). Dieses Verfahren ist jedoch nur anwendbar, wenn man mit geringen Gasmengen arbeitet, während die meisten für die Praxis empfehlenswerthen Untersuchungsmethoden die Aufsammlungen reichlicherer Gasmengen (einiger Liter) nothwendig erscheinen lassen. In solchem Falle giebt man zweckmässiger Weise dem Aspirator, welcher zum Hindurchsaugen der Gasprobe durch die Leitung benutzt wird, eine solche Einrichtung und Grösse, dass er zugleich als Sammelbehälter für das Gas dient. Recht einfach und geeignet ist eine von Stöckmann angewendete Form eines solchen Sammelgefässes [2]): Eine gewöhnliche, etwa 4 l grosse Säureflasche ist mit einem dreifach durchbohrten Kautschukpfropfen geschlossen. In dem einen Loche des Pfropfens steckt ein rechtwinklig umgebogenes, zur Zuleitung, sowie später für das Ablassen des Gases dienendes Glasrohr, dessen eines Ende mit der Unterkante des Stopfens abschneidet, während das herausstehende Ende durch einen Kautschukschlauch mit der Leitung beziehentlich den Apparaten für die Untersuchung verbunden, durch einen Quetschhahn aber in jedem Augenblicke verschliessbar ist; in einem zweiten Loche des Pfropfens steckt ein ebenfalls umgebogenes Glasrohr, dessen innen befindliches Ende aber bis unmittelbar über den Boden der Flasche hinabreicht, während das zweite Ende durch einen längeren, ebenfalls mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch mit einem Glasrohre verbunden ist, so dass, wenn der Schlauch mit dem Rohre abwärts hängt, er als Heber wirkt, durch welchen die in der Flasche befindliche Flüssigkeit abfliesst, während durch das erstgenannte Rohr Gas angesaugt wird; taucht man aber das Rohrende in ein höher gelegenes Wassergefäss, so wirkt es als Druckrohr und treibt das Gas aus der Flasche, während diese sich mit Wasser füllt. In dem dritten Loche des Kautschukpfropfens steckt ein Thermometer. Verwendet man Wasser zur Füllung des Aspirators, so vermag dasselbe allerdings einen Theil der Gase zu lösen und dadurch die Zusammensetzung des Gasgemisches zu verändern; dieser Einfluss ist jedoch zu unbedeutend, um bei Untersuchungen für die Praxis den Annehmlichkeiten gegenüber, welche das Wasser besitzt, Berücksichtigung zu verdienen. Die zur Umgehung des erwähnten Uebelstandes vorgeschlagene Anwendung einer auf dem Wasser schwimmenden Oelschicht ist nicht allein sehr unangenehm, son-

[1]) Robert Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. umgearbeitete Auflage. Braunschweig 1877, S. 5 ff.

[2]) Stöckmann, a. a. O. S. 4 mit Abbildung auf Tafel I; ferner Winkler Industriegase, 2. Abtheil. S. 17.

dern erfüllt auch, wie Winkler nachgewiesen hat, nicht einmal vollkommen ihren Zweck. Die Handhabung des Stöckmann'schen Sammelgefässes beim Füllen und Entleeren ergiebt sich ohne Weiteres aus seiner Construction. Durch Regulirung des Wasserzuflusses regulirt man den Gaszufluss in solcher Weise, dass, um möglichst gleichmässige Durchschnittsproben zu erhalten, per Stunde nicht mehr als $1^1/_2$ bis 2 l Gas aufgenommen werden.

Auch ein gewöhnlicher Gasometer, dessen unterer Ausflussstutzen durch einen Pfropfen mit hindurchgestecktem, abwärts gebogenem Glasrohre und daran befindlichem Kautschukschlauche mit Quetschhahn verschlossen ist, kann in ganz ähnlicher Weise benutzt werden. Das Gas strömt hier durch den oberen mit Hahn versehenen Messingrohrstutzen ein und aus. Soll die aufgesammelte Gasmenge gemessen werden, was am einfachsten durch Messung des ausfliessenden Wassers zu bewirken ist, dessen Raum durch das Gas eingenommen wird, so muss natürlicherweise bei beiden beschriebenen Apparaten ausser der Temperatur die Höhendifferenz der Wasserspiegel und die von der Temperatur abhängige Tension des Wasserdampfs in gebührende Berücksichtigung gezogen werden [1]).

Gang der Untersuchung. Uebersicht. Von den im Folgenden beschriebenen drei Untersuchungsmethoden giebt die als Bunsen'sche Methode bezeichnete bei genauer Durchführung sehr zuverlässige Resultate, erfordert, aber eine geraume Spanne Zeit, sehr sorgfältig vorgerichtete Apparate und eine längere Uebung in gasometrischen Arbeiten. Sie eignet sich daher vorzugsweise für solche wissenschaftliche Untersuchungen, bei welchen der höchste Grad von Genauigkeit Erforderniss ist, während sie für die gewöhnlichen Untersuchungen der Praxis kaum zu empfehlen sein dürfte. Stöckmann's Methode gewährt den Vortheil, dass sie keiner anderen Apparate und Reagentien bedarf, als solcher, welche ohnehin in den meisten Laboratorien gebraucht werden; dass sie eine weit geringere Zeit beansprucht, als die Bunsen'sche (die ganze Untersuchung lässt sich ohne Schwierigkeit in 6 Stunden ausführen), und sie giebt Resultate, welche auch für wissenschaftliche Untersuchungen ausreichend genau zu sein pflegen. Dagegen ist der erforderliche Apparat etwas schwerfällig und beansprucht einen ziemlich grossen Raum im Laboratorium. Diese Methode ist vorzugsweise dann zu empfehlen, wenn zeitweise eine Reihe auf einander folgender Untersuchungen solcher Gasgemenge, welche andere Bestandtheile als Kohlensäure, Kohlenoxyd, Methan, Wasserstoff und Stickstoff nicht enthalten (z. B. Sauerstoff, Aethylen u. a.), in möglichst einfacher Weise und doch mit wissenschaftlicher Genauigkeit durchgeführt werden soll (Gichtgase der Eisenhochöfen u. a.); sie verliert an Werth oder wird sogar unbenutzbar, wenn noch andere Gase anwesend sind und bestimmt werden müssen. Orsat's Methode endlich besitzt den vorher erwähnten Methoden gegenüber zwei wesentliche Vortheile; der ganze Apparat ist leicht transportirbar, so dass man unmittelbar an Ort und Stelle die Untersuchung ausführen kann; und die erforderliche Zeitdauer der Untersuchung ist

[1]) Tabellen für die Berechnung: Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 357; Stöckmann, Die Gase des Hohofens und der Siemens-Generatoren, S. 53.

eine so abgekürzte, dass man, wenn man von der Verbrennungsanalyse absieht, in ca. 15 Minuten die ganze Arbeit incl. der erforderlichen Vorbereitungen beendigen kann. Diese Thatsachen haben dem letzteren Verfahren in der neuesten Zeit mit Recht eine sehr ausgedehnte Verwendung überall da verschafft, wo es sich lediglich um eine Controle der Verbrennung durch häufige Untersuchung der Rauchgase handelt. Dagegen sind die Resultate der Analyse allerdings nicht so genau, um in allen Fällen für wissenschaftliche Zwecke benutzt werden zu können (Differenzen bei den Absorptionsresultaten 0,5 bis 1 Proc.) und verlieren vorzugsweise dann an Zuverlässigkeit, wenn neben Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff und Sauerstoff noch andere Gase, insbesondere Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe, in solchen Mengen vorhanden sind, dass eine Bestimmung derselben nothwendig wird.

Bunsen's Methode[1]). Man benutzt eine mit Millimetertheilung versehene Absorptionsröhre, Fig. 65, von ungefähr 14 ccm Inhalt, füllt sie mit Quecksilber und lässt im Quecksilberbade das Gas von unten her in der Röhre aufsteigen, indem man entweder die Spitze des Bunsen'schen Sammelrohrs (s. oben) unterhalb der Oeffnung abbricht oder auch aus einem der beschriebenen grösseren Sammelbehälter durch ein gebogenes Glasrohr das Gas zuleitet. In letzterem Falle, und sofern Wasser als Sperrflüssigkeit diente, führt man das Gas, um es vollständig zu trocknen, durch Chlorcalciumapparate; im ersteren Falle pflegt dasselbe schon vor dem Auffangen getrocknet zu werden. Schlimmsten Falls muss man durch Einführung geschmolzener, an einem Platindrahte befestigter Chlorcalciumkugeln in die Absorptionsröhre die Trocknung ausführen. Nun beobachtet man mit Hülfe eines Fernrohrs den Quecksilberstand im Absorptionsrohre und notirt denselben nebst Barometer- und Thermometerstand, um die erforderlichen Correctionen des Volumens auf Normaldruck (760 mm Quecksilbersäule) und Normaltemperatur (0° C.) vorzunehmen[2]).

Fig. 65.

Die quantitative Untersuchung des Gasgemisches beginnt mit der Absorption der Kohlensäure. Man führt eine Kugel aus Aetzkali, welche an einem Platindrahte angegossen und so wasserhaltig ist, dass sie noch Eindrücke vom Fingernagel annimmt, in die Röhre und setzt sie längere Zeit (24 Stunden lang) der Einwirkung des Gases aus. Dann wird sie entfernt und das Volumen gemessen. War A das Volumen des trocknen Gases vor Absorption der Kohlensäure, B das Volumen nach der Absorption, so ist $\frac{100\,(A-B)}{A}$ der Procentgehalt des Gases an Kohlensäure.

Enthielt das Gas freien Sauerstoff (Hochofengase aus der Formengegend, Verbrennungsgase bei Flammöfen etc.),

---

[1]) Bunsen, a. a. O. S. 48, 123, 135; Percy-Wedding, Eisenhüttenkunde, 2. Abtheilung, S. 398.

[2]) Vergl. u. a. Winkler, Industriegase, 2. Abtheil., S. 58.

so folgt jetzt die Absorption desselben durch eine Papiermachékugel, welche mit einer alkalischen concentrirten Lösung von pyrogallussaurem Kalium getränkt ist. Auch diese Absorption erfordert längere Zeit und unter Umständen Erneuerung der Kugel. Da das Gas hierbei leicht etwas Wasserdampf aufnimmt, so trocknet man es, bevor das Volumen ermittelt wird, durch die Einbringung einer trocknen Kugel aus Aetzkali. Die Berechnung des Procentgehaltes erfolgt dann in ganz analoger Weise, wie bei der Kohlensäurebestimmung.

Fig. 66.

Enthält das Gasgemisch Aethylen (Elayl, ölbildendes oder schweres Kohlenwasserstoffgas, C_2H_4), so wird dasselbe nunmehr durch eine Kokskugel, welche mit einer gesättigten, aber noch flüssigen Lösung von wasserfreier Schwefelsäure in concentrirter wasserhaltiger getränkt ist, absorbirt und der Procentgehalt wie oben berechnet.

Das übrig bleibende Gemisch, welches jetzt noch Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan (leichtes Kohlenwasserstoffgas, CH_4) und Stickstoff enthalten kann, wird alsdann mit Hülfe einer Quecksilberwanne in einen Verbrennungseudiometer, Fig. 66, gebracht, bestehend aus einer Röhre von demselben Durchmesser wie das Absorptionsrohr (20 mm) und wie dieses mit Millimetertheilung versehen, aber 500 bis 600 mm lang und mit zwei eingeschmolzenen Platindrähten zum Hindurchschlagen des elektrischen Funkens versehen. Das Volumen des in dem Eudiometer vorhandenen Gases (auf Normaldruck und Normaltemperatur reducirt) sei $= a$. Da zu befürchten ist, dass wegen eines zu reichlichen Stickstoffgehalts die Verbrennung nur unvollständig erfolgen könnte, fügt man jetzt ein gemessenes Volumen Wasserstoff (jedoch nicht mehr als $^1/_7$ bis $^1/_{10}$ Volumen des vorhandenen Gasvolumens) hinzu, es sei das Gasvolumen nach dem Hinzufügen von Wasserstoff $= b$; alsdann ein für die vollständige Verbrennung ausreichendes Volumen Sauerstoff (ca. $^1/_2$ bis $^2/_3$ des nach Zusatz von Wasserstoff vorhandenen Gasvolumens), wodurch das gesammte Gasvolumen auf die Grösse c vermehrt werden möge. Nun leitet man den elektrischen Funken hindurch, während das Eudiometer gegen eine mit Kautschuk überzogene Korkplatte gepresst wird. Das nach der Explosion hinterbliebene und unter Berücksichtigung der Tension des gebildeten Wasserdampfs reducirte Gasvolumen sei $= d$. Man absorbirt nun das entstandene Kohlendioxyd durch eine feuchte Kalikugel. Im Rückstande bleibt Stickstoff und der überschüssig zugesetzte Sauerstoff. Das Volumen dieser beiden Gase sei $= e$. Man leitet jetzt Wasserstoff im Ueberschusse hinzu, misst das nunmehr vorhandene Volumen f, verbrennt abermals mit Hülfe des elektrischen Funkens und misst den Rückstand g. Für die Berechnung der einzelnen Bestandtheile hat man

nun folgende Formeln[1]): Zuerst berechnet man die Menge v_n des vorhandenen Stickstoffs. Dieselbe ergiebt sich aus den einzelnen gemessenen Gasmengen zu: $v_n = e - {}^1/_3 (f - g)$. Zieht man das Volumen v_n ab von dem ursprünglichen Gesammtvolumen a des Gasgemisches vor dem Hinzufügen des Wasserstoffs, so erhält man das gemeinschaftliche Volumen der drei brennbaren Gase Kohlenoxyd, Wasserstoff und Grubengas: $V = a - v_n$. Das Volumen des bei der ersten Explosion entstandenen Kohlendioxyds ist offenbar: $V_k = d - e$; die Contraction des ursprünglichen Gasgemenges bei der Verbrennung: $V_c = c - d - {}^3/_2 (b - a)$. Sind diese Werthe berechnet, so ergiebt sich hieraus das Volumen des Kohlenoxyds: $v_k = {}^1/_3 V_k + V - {}^2/_3 V_c$. Die Menge des vorhandenen Methans beträgt $v_g = {}^2/_3 V_k + {}^2/_3 V_c - V$.; die Menge des vorhandenen Wasserstoffs: $v_w = V - V_k$. Selbstverständlich muss, wenn richtig gerechnet wurde, $v_k + v_g + v_n = V$, und $V + v_n = a$, d. h. gleich der Gesammtmenge des untersuchten Gases sein.

Stöckmann's Methode[2]). Das Princip derselben ist folgendes: Die Gase werden mit dem oben beschriebenen, zugleich als Sammelgefäss dienenden Aspirator aus der Leitung, beziehentlich dem Hochofen abgesaugt. Zwischen Aspirator und Gasleitung befinden sich gewogene Absorptionsapparate für Wasserdampf und Kohlensäure, und weil die Gase immer Staub mitführen, ist dem Chlorcalcium vorher eine (oben beschriebene) mit ausgeglühtem Asbest gefüllte Röhre vorgelegt, um den Staub zurückzuhalten. Wasserdampf und Kohlensäure werden also schon während der Probenahme ihrem Gewichte nach bestimmt, und in dem Aspirator sammeln sich Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff (Grubengas), Wasserstoff und Stickstoff, deren Volumen in der Flasche mit Hülfe einer an der Wassergrenze angeklebten Papiermarke sich später ohne Schwierigkeit ermitteln lässt. Nunmehr schaltet man die Absorptionsapparate für Wasser und Kohlensäure, sowie überhaupt die Verbindung mit der Gasquelle aus und geht an die Untersuchung der gesammelten Gase, welche durch Verbrennung der drei erstgenannten Gase mit glühendem Kupferoxyd, Wägen der Verbrennungsproducte, Aufsammeln und Messen des übrig bleibenden Stickstoffs bewirkt wird. Zu diesem Zwecke leitet man das Gas aus dem Sammelbehälter, indem man letzteres durch Höherstellen des äusseren Wassergefässes in einen Gasometer verwandelt, zunächst durch Chlorcalciumröhren, um es zu trocknen, dann durch eine mit glühendem Kupferoxyd gefüllte und in einem Verbrennungsapparate, wie in Fig. 63 a. S. 220 abgebildet, gelagerte Glas- oder Porcellanröhre, hierauf durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr zur Aufnahme des entstandenen Wassers, dann durch einen gewogenen Kaliapparat zur Absorption des Kohlendioxydes und sammelt schliesslich den übrig bleibenden Stickstoff in einem eben solchen aber etwas kleineren Aspirator als zur Aufnahme des

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 68.

[2]) Stöckmann, Die Gase des Hochofens und der Siemens-Generatoren, S. 3.

unverbrannten Gases diente, welcher sich am anderen Ende des Verbrennungsapparats befindet. Wenn eine genügende Menge Gas hindurch gegangen ist, markirt man wieder die Wasserstände in beiden Flaschen, notirt die Druckhöhen und Temperatur, um daraus später die absolute Menge des verbrauchten Gases wie des übrig gebliebenen Stickstoffs zu ermitteln, während die Gewichtszunahme der Absorptionsapparate zur Berechnung der verbrannten Mengen von Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und Wasserstoff dient. Hieraus ergiebt sich dann durch weitere Rechnung die Zusammensetzung des ursprünglich im Aspirator vorhandenen Gasgemenges. Bezeichnet man nämlich mit p das Gewicht des Kohlendioxyds in Grammen, welche 100 ccm verbranntes Gas geliefert haben, mit q das Gewicht des Wassers in Grammen, welches 100 ccm verbranntes Gas geliefert haben, mit a das Gewicht des Kohlendioxyds, welches durch Verbrennung von 1 ccm Kohlenoxyd erzeugt wird (0,0019714 g); mit b das Gewicht des Wassers, welches durch Verbrennung von 1 ccm Wasserstoff erzeugt wird (0,0008065 g), mit ε die Summe der Volumina der brennbaren Gase (CO, CH_4, H) in 100 Thln. des durch das Verbrennungsrohr hindurchgegangenen Gasgemisches (es ergiebt sich dieser Werth, wenn man durch Messung des übrig gebliebenen Stickstoffs dessen Procentgehalt N in dem Gesammtvolumen berechnet: $\varepsilon = 100 - N$); mit

α das Volumen des Kohlenoxyds
β „ „ „ Methans
γ „ „ „ Wasserstoffs

} in 100 Volumtheilen Gas; also $\alpha + \beta + \gamma = \varepsilon$,

so ergeben folgende Formeln die Volumina der einzelnen Gemengtheile in dem verbrannten Gase:

$$1.\quad \alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{p}{a} - \frac{q}{b} + \varepsilon\right)$$

$$2.\quad \beta = \frac{1}{2}\left(\frac{p}{a} + \frac{q}{b} - \varepsilon\right)$$

$$3.\quad \gamma = \varepsilon - \frac{p}{a}.$$

Ermittelt man nun das Gewicht des in dem ursprünglichen Gasgemenge vorhandenen Kohlendioxyds aus der Gewichtszunahme des angewendeten Kaliapparats und berechnet hieraus das Verhältniss des Volumens desselben zu der ganzen Gasmenge, so erhält man leicht die Zusammensetzung des zu untersuchenden Gases.

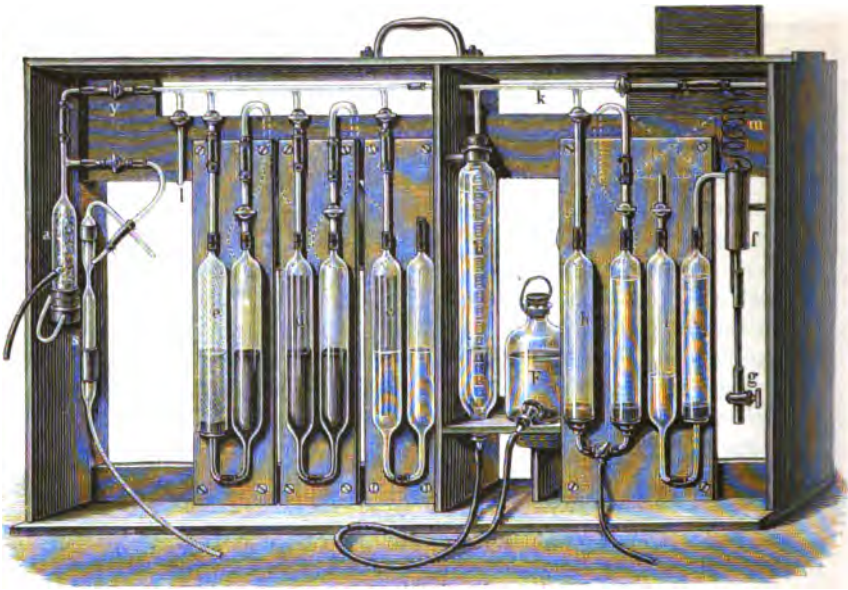
Enthielt das Gasgemenge Aethylen, (C_2H_4), so muss dasselbe beim Aufsammeln in einem U-Rohre absorbirt werden, welches zwischen den Chlorcalciumröhren und dem Kaliapparate eingeschaltet und mit Bimssteinstücken gefüllt ist, welche mit einer Lösung von wasserfreier Schwefelsäure in concentrirter wasserhaltiger getränkt sind.

Orsat's Methode[1]). Dieselbe beruht auf der Anwendung eines

[1]) M. Orsat, Note sur l'analyse industrielle des gaz, Paris 1877; Cl. Winkler, Industriegase, 2. Abtheil., S. 198.

eigenthümlich construirten Apparats, in welchem zunächst das vorhandene Kohlendioxyd, der Sauerstoff und das Kohlenoxyd durch Absorption, die übrigen Gase durch Verbrennung bestimmt werden. Der betreffende Apparat ist in Fig. 67 abgebildet und hat folgende Einrichtung [1]). *b* ist ein

Fig. 67.



graduirtes Sammelrohr von 50, 100 oder 200 ccm Inhalt, durch einen Wassermantel umgeben, um raschen Temperaturschwankungen vorzubeugen; das untere Ende desselben steht durch einen Kautschukschlauch mit der Flasche *F* in Verbindung, welche mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt ist. Durch Heben oder Senken der letzteren ist man ebenso wie bei dem oben beschriebenen Stöckmann'schen Aspirator im Stande, entweder die Messröhre mit Wasser anzufüllen und ein in derselben enthaltenes Gas zu verdrängen, oder das Wasser abfliessen zu lassen und Gas anzusaugen. Das zu untersuchende Gas strömt auf der linken Seite des Apparates, nachdem der Hahn *y* geöffnet worden ist, durch den zum Zurückhalten von Staub u. s. w. mit Asbest oder Baumwolle gefüllten Trichter *a* und das obere horizontale Glasrohr nach dem Sammelrohre. *s* ist eine Saugpumpe (Injector) zum Absaugen der in der Rohrleitung befindlichen Luft, *l* ein offenes Rohr mit Hahn ebenfalls zum Auslassen der eingeschlossenen Luft oder des überschüssigen Gases. Die drei U-förmigen, durch T-Stücke mit der Gasleitung verbundenen Röhren zwischen *a* und *b* sind Absorptionsgefässe; und zwar enthält *c* Kalilauge zur Ab-

[1]) Bezugsquelle M. M. Orsat, Paris, Rue de la victoire 29.

sorption des Kohlendioxydes, *d* alkalische Pyrogallussäure zur Absorption des Sauerstoffs, *e* Kupferoxydul-Ammoniak zur Absorption von Kohlenoxyd; die Gefässe *c* und *d* enthalten zur Vergrösserung der Berührungsoberfläche offene Glasröhren, das Gefäss *c* Kupferdrahtgewebe. Die rechts befindlichen Schenkel der Absorptionsröhren sind entweder offen (bei *c*) oder münden in einen schlaffen, mit wenig Luft gefüllten Kautschukbeutel; bei dem Gefässe *d* wird dann durch die Pyrogallussäure der eingeschlossenen Luft rasch der Sauerstoff entzogen, so dass nur noch Stickstoff sich über der Flüssigkeit befindet. Bevor das Sammelgefäss *b* mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt wird, lässt man bei geöffnetem Hahne *l* und geschlossenem Hahne *y* durch Anheben der Flasche *F* Wasser in *b* emporsteigen, schliesst dann *l* und öffnet den Hahn oberhalb des linken Schenkels der Absorptionsröhre *c*, worauf man *F* wieder senkt. Alsbald steigt die Absorptionsflüssigkeit in dem linken Schenkel von *c* empor, bis sie eine dicht unter dem Hahne angebrachte Marke erreicht; nun wird zur Verhinderung des weiteren Aufsteigens der Hahn geschlossen. In derselben Weise lässt man die Flüssigkeiten in den linken Schenkeln von *d* und *e* bis zu den betreffenden Marken aufsteigen. Schliesst der Apparat dicht, so müssen dieselben jetzt, so lange die Hähne geschlossen bleiben, ihren Stand unverändert beibehalten. Nun lässt man das zu untersuchende Gas durch den Hahn *y* zutreten, versäumt aber nicht, die atmosphärische Luft durch mehrmalige Entleerung des Apparats mit Hülfe der Pumpe *s* oder durch Heben der Flasche *F* nach Schliessen des Hahns *y* und Oeffnen des Hahns *l* vollständig zu verdrängen, bevor die Messröhre *b* mit dem zur Untersuchung bestimmten Gase gefüllt wird. Dann lässt man das Gas bis etwas über die Marke der Messröhre hinaus eintreten, schliesst *y* und lässt, indem man die Flüssigkeitsspiegel in *F* und *b* vorsichtig gleichstellt, den Ueberschuss von Gas durch *l* entweichen. Man hat in solcher Weise ein bestimmtes, der Grösse des Sammelgefässes entsprechendes Volumen unter den in der umgebenden Luft herrschenden Druck- und Temperaturverhältnissen zum Abschlusse gebracht und beginnt nun mit der Absorption der einzelnen Gasbestandtheile. Zunächst öffnet man den Hahn des Gefässes *c*, lässt durch Heben der Flasche *F* das Gas nach c übertreten, wobei es mit den von der Kalilösung benetzten Glasröhren in Berührung kommt und von dieser energisch absorbirt wird, während die Lösung selbst in den rechten Schenkel des Gefässes zurückweicht, und wiederholt durch abwechselndes Heben und Senken der Flasche *F* dieses Spiel so oft, als noch Absorption zu bemerken ist. Dann lässt man die Flüssigkeit in *c* wieder bis zur Marke emporsteigen, schliesst den Hahn, stellt die Wasserspiegel im Sammelgefässe *b* und der Messflasche gleich und liest die eingetretene Volumenverminderung ab, welche dem Gehalte des Gases an Kohlensäure entspricht. Ebenso absorbirt man den Sauerstoff, falls solcher vorhanden ist, im Rohre *d*, das Kohlenoxyd im Rohre *e* und behält schliesslich im Sammelrohre den Stickstoff des Gasgemenges übrig, aber auch Wasser-

stoff und Kohlenwasserstoffe, sofern dieselben zugegen waren. Zur Verbrennung und Bestimmung dieser letzteren Gase dienen die rechts von der Flasche *F* befindlichen Theile des Apparates. Durch das horizontale, mit Hahn versehene Rohr *k* steht das Sammelgefäss *b* in Verbindung mit dem aus Platin gefertigten Schlangenrohre *m*, welches in dem mit Wasser gefüllten U-Rohre *i* endigt. Letzteres dient lediglich als Behälter für das aus der Messröhre kommende Gas. *f* ist ein Gasbrenner, von dem Gashahne *g* aus gespeist, um das Schlangenrohr *m* rasch zum Glühen erhitzen zu können. Durch eine Abzweigung mit Hahn ist ausserdem mit dem Apparate das U-Rohr *h* verbunden, welches ein Zinkplättchen nebst verdünnter Schwefelsäure enthält; wird der Hahn über *h* geöffnet, so tritt die Schwefelsäure aus dem rechten Schenkel in den linken über und es beginnt sofort Wasserstoffentwickelung; wird der Hahn geschlossen, so drängt das entwickelte Gas die Schwefelsäure zurück und die Gasentwickelung hört auf. Von dem nach der Absorption in *b* enthaltenen Gasrückstande benutzt man nur einen Theil ($^1/_2$ bis $^1/_3$) zur Untersuchung, indem man das übrige Gas, welches zu Controlbestimmungen dienen kann, einstweilen in dem Gefässe *d* einschliesst. Alsdann lässt man zu dem übrigen in *b* befindlichen Gase ungefähr $^1/_4$ bis $^1/_3$ seines Volumens Wasserstoffgas treten und mischt mit Hülfe der Flasche *F* die 2- bis $2^1/_2$fache Menge des gesammten vorhandenen Gasvolumens atmosphärische Luft hinzu. Nun erhitzt man das Platinrohr zum Glühen und leitet das Gas langsam zwei- bis dreimal vorwärts und rückwärts hindurch, bis die Verbrennung beendet ist. Dann dreht man den Gasbrenner aus, lässt das zurückbleibende Gas einige Male durch das rasch erkaltende Platinrohr hindurchgehen, wobei es sich abkühlt, und liest die eingetretene Volumenverringerung ab. Hierauf absorbirt man zuerst die entstandene Kohlensäure in *c*, endlich den überschüssig zugesetzten Sauerstoff in *d*. Da man nun weiss, dass die zur Verbrennung zugeführte atmosphärische Luft aus 21 Volumprocenten Sauerstoff und 79 Volumprocenten Stickstoff bestand, ferner dass der zugefügte Wasserstoff sein halbes Volumen Sauerstoff zur Verbrennung erforderte, endlich dass der in den Gasen enthaltene Kohlenstoff ein ebenso grosses Volumen Sauerstoff erforderte als Kohlensäure erzeugt wurde; so besitzt man sämmtliche Unterlagen für die Berechnung der Mengen der verbrannten Gase und des ursprünglich vorhanden gewesenen Stickstoffs.

Die Form und Anwendung des Orsat'schen Apparats wird erheblich vereinfacht, wenn Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe nicht oder doch nur in so geringen Mengen vorkommen, dass ihre Anwesenheit vernachlässigt werden kann, sie also ohne Weiteres mit dem zurückbleibenden Stickstoff gemessen werden (z. B. Gase der Cupolöfen und Flammöfen; selbst bei den Gichtgasen mancher, nur mit verkohlten Brennstoffen gespeister Hochöfen dürften, sofern man nicht auf ganz genaue Ermittelung Werth legt, die genannten Bestandtheile ausser Acht gelassen werden können). Der ganze (rechts befindliche) Verbrennungsapparat fällt

dann fort und der Apparat enthält ausser dem Sammelbehälter *b* nebst Flasche *F* nur die drei (bei Abwesenheit freien Sauerstoffs nur zwei) Absorptionsgefässe [1]).

Nachträge. Maassanalytische Bestimmung des Mangans in Erzen und Eisenhüttenerzeugnissen. (Nach John Pattinson.)

Uebersicht. Diese Methode, welche rasch ausführbar ist (in 2 bis höchstens 3 Stunden) und einfache Reagentien erfordert, giebt bei einiger Uebung recht zuverlässige Resultate und ist deshalb solchen Eisenhüttenlaboratorien angelegentlichst zu empfehlen, in welchen öfter wiederkehrende Manganbestimmungen — insbesondere also bei der Darstellung und Verwendung manganhaltiger Roheisensorten und Rohmangane — vorkommen. Dieselbe beruht auf der Ausfällung des Mangans als Mangandioxyd aus neutralisirter Lösung, Reduction und Auflösen des Niederschlages durch Behandeln mit saurer Eisenoxydullösung, deren ursprünglicher Eisenoxydulgehalt bekannt war, und Ermittelung der zur Reduction nach der Formel $MnO_2 + 2FeO = MnO + Fe_2O_3$ verbrauchten Eisenmenge aus der Differenz durch maassanalytische Bestimmung des in der Lösung rückständig gebliebenen Eisenoxyduls, woraus sich alsdann durch einfache Rechnung die Menge des Mangans ergiebt.

Damit der Manganniederschlag genau die Zusammensetzung MnO_2 besitze, ist es nothwendig, dass die zu untersuchende Lösung mindestens halb so viel Eisen (als Chlorid) enthalte als Mangan; bei Untersuchung von wirklichen Eisenerzen, Ferromanganen mit einem Eisengehalte bis zu 50 Proc., Spiegeleisen und manganärmeren Eisensorten wird dieser Bedingung in vollem Umfange ohne Weiteres genügt; bei Untersuchung von eigentlichen Manganerzen und Rohmanganen dagegen ist es erforderlich, den Eisengehalt der Lösung, welche nach der unten gegebenen Vorschrift bereitet wird, durch Hinzufügen einer entsprechenden Menge manganfreier Eisenchloridlösung der obigen Vorschrift entsprechend anzureichern.

Enthält der zu untersuchende Körper Blei, Kupfer, Nickel oder Kobalt, so würde für sehr genaue Bestimmungen eine zuvorige Abscheidung dieser Metalle nothwendig sein, da dieselben ebenfalls wie Mangan höhere Oxydationsstufen bilden, welche oxydirend auf Eisenoxydul wirken; in den allermeisten Fällen ist jedoch die Menge jener Körper in den Erzen oder Eisenhüttenerzeugnissen eine so geringe, dass ihre Anwesen-

[1]) Solche einfachere Apparate sind theils von der oben genannten Bezugsquelle theils in etwas geänderter Ausführung von Warmbrunn, Quilitz & Comp. in Berlin, Rosenthalerstrasse, oder in noch anderer Form von W. J. Rohrbeck, Firma J. F. Luhme & Comp. in Berlin, Königsgrätzer Strasse, zu beziehen, welche auch die Absorptionsflüssigkeiten liefern. Nach Ferd. Fischer genügt eine einmalige Füllung von Kalilauge oder Pyrogallussäure für 60, von Kupferoxydullösung für 100 Untersuchungen.

heit bei Untersuchungen der Praxis ohne Bedenken vernachlässigt werden kann.

Reagentien: 1. Eine Lösung von Calciumhypochlorit, dargestellt durch Behandeln von 15 g käuflichem Chlorkalk (Bleichkalk) mit 1 l destillirtem Wasser in der Kälte, worauf die klare Lösung — nöthigenfalls durch ein Filter — von dem ungelösten Rückstande abgegossen und in gut verstöpselter Flasche aufbewahrt wird [1]).

2. Calciumcarbonat, dargestellt durch Fällung einer Chlorcalciumlösung mit Natriumcarbonat bei circa 80° C., wobei ein geringer Ueberschuss von Chlorcalcium in der Lösung zurückbleiben muss, Auswaschen des Niederschlages durch Decantation und Trocknen.

3. Saure Eisenvitriollösung, dargestellt durch Auflösen von 50 g krystallisirtem Eisenvitriol in einem Gemische von 250 g englischer Schwefelsäure und 750 g Wasser.

4. Chamäleonlösung, wie sie zur Eisen- und Calciumbestimmung benutzt wird (vergl. S. 185) und deren Titer auf Eisen in der früher beschriebenen Weise bestimmt ist [2]). Man multiplicirt das Eisentiter, d. h. die durch 1 ccm der Lösung nachgewiesene Eisenmenge mit 0,491, um sogleich das Titer auf Mangan für die in Rede stehende Methode zu erhalten.

Manganbestimmung in Erzen. Man löst in einem Becherglase von 400 bis 500 ccm Inhalt von manganreichen Erzen 0,5 g, von manganärmeren 1 bis 2 g in möglichst wenig Salzsäure auf (bei Gegenwart organischer Substanz nach vorausgegangenem Glühen, bei eisenoxydulhaltigen Erzen unter Zusatz von Salpetersäure), dampft zur Vertreibung der überschüssigen Säure im Wasserbade zur Syrupconsistenz ein und setzt zu dem Rückstande behutsam nur soviel kaltes Wasser, dass das Eisenchlorid sich mit gelber Farbe löst. Zu der kalten Lösung fügt man nun, ohne zu filtriren, nach und nach unter stetem Umrühren so viel Calciumcarbonat, bis die Lösung eine orangerothe Färbung angenommen hat, alsdann 50 bis 60 ccm der Calciumhypochloritlösung, hierauf kochendes Wasser in solcher Menge, dass die Lösung auf circa 70° C. erwärmt wird, und unmittelbar darauf 1,2 bis 1,6 g Calciumcarbonat (bei eisenreichen Lösungen mehr, bei eisenärmeren weniger), welches vorher abgewogen und bereit gestellt war. Ein kleiner Ueberschuss des Calciumcarbonats ist nothwendig; man prüft also, nachdem man die Flüssigkeit tüchtig umgerührt hat, ob am Boden noch kleine Rückstände desselben ungelöst zurückgeblieben sind und setzt andernfalls vorsichtig noch eine kleine Menge davon hinzu, sucht jedoch einen allzu

[1]) Nach Angabe des Erfinders kann die Calciumhypochloritlösung durch eine gesättigte Bromlösung in Wasser ersetzt werden, doch habe ich unter Benutzung der letzteren weniger gute Resultate erhalten.

[2]) Pattinson benutzt statt dessen Kaliumpyrochromatlösung (Kaliumbichromat); vergl. S. 190.

beträchtlichen Ueberschuss nach Möglichkeit zu vermeiden. Alles vorhandene Eisen und Mangan werden gefällt. Man rührt die Flüssigkeit, welche deutlich nach Chlor riechen muss, noch einige Minuten um, bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat, lässt den entstandenen Niederschlag absitzen, filtrirt und wäscht mit warmem oder kaltem Wasser aus, bis das Durchlaufende keine Reaction auf freies Chlor mehr erkennen lässt (Prüfung durch einen Tropfen mit Stärke versetzter Jodkaliumlösung), was nach 15 bis 20 Minuten beendet zu sein pflegt. Den ausgewaschenen Niederschlag bringt man sammt Filter in das vorher zur Fällung benutzte Becherglas, in welchem noch kleine am Glase haftende Mengen des Niederschlages zurück geblieben zu sein pflegen und misst mit Hülfe einer Pipette 40 bis 50 ccm der Eisenvitriollösung hinzu. Es erfolgt in wenigen Minuten vollständige Lösung unter Reduction des Mangandioxyds zu Manganoxydul. Die Lösung wird mit der doppelten bis dreifachen Menge Wasser verdünnt und nun mit der schon bereit gestellten Chamäleonlösung aus einer Bürette in bekannter Weise titrirt. Die Anwesenheit des Filters beeinträchtigt nicht merklich die Richtigkeit der Bestimmung. Eine ganz gleiche Menge der Eisenvitriollösung als zum Auflösen des Niederschlages benutzt wurde, behandelt man in derselben Weise mit Chamäleonlösung; die Differenz der verbrauchten Cubikcentimeter in beiden Lösungen ergiebt diejenige Menge Eisen, welche zur Reduction des Mangandioxyds verbraucht worden war und somit auch der oben mitgetheilten Beziehung zufolge die vorhandene Menge von Mangan. Für 40 ccm der in oben beschriebener Weise bereiteten Eisenlösung sind circa 46 ccm der nach Seite 185 bereiteten Chamäleonlösung erforderlich.

Manganbestimmung in Rohmanganen, Roheisen und schmiedbarem Eisen. Man löst von Rohmangan so viel, dass die Lösung 0,10 bis 0,15 g Mangan enthält, in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure auf und fügt nöthigenfalls zur Anreicherung des Eisengehalts Eisenchloridlösung hinzu; von Spiegeleisen mit 10 bis 25 Proc. Mangan löst man 0,5 g, von gewöhnlichem Roheisen 1 bis 2 g, von schmiedbarem Eisen 3 g. Die Lösungen werden wie oben beschrieben behandelt; zur Fällung gebraucht man 1,2 bis 2,3 g Calciumcarbonat, je nachdem mehr oder weniger Eisen zugegen ist. Damit jedoch aus eisenreichen Lösungen nicht durch die stürmische Kohlensäureentwickelung das Chlor mit fortgerissen werde, ohne oxydirend zu wirken, setzt man bei diesen circa 1 g des Carbonats schon vor der Calciumhypochloritlösung hinzu, den Rest, also circa 1,3 g, später.

Siliciumbestimmung im Eisen nach M. Brown. Dieselbe ist vorzugsweise dann empfehlenswerth, wenn andere Körper als Silicium nicht bestimmt werden sollen. Man behandelt 1 g des zu untersuchenden Eisens mit 25 ccm Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. unter Erhitzen bis zur völligen

Auflösung alles Löslichen, setzt alsdann 35 bis 40 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:4) hinzu und erhitzt die Lösung auf einem Wasser- oder Sandbade so lange, bis die Salpetersäure verflüchtigt ist. Nun kühlt man ab, fügt vorsichtig 40 bis 50 ccm Wasser hinzu, erwärmt bis zur völligen Lösung des weissen Eisensalzes und filtrirt heiss. Den Rückstand wäscht man zuerst so lange mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat keine Reaction auf Eisenoxyd mehr erkennen lässt, dann vier Mal mit heisser Salzsäure von 1,12 specif. Gew., schliesslich wieder mit heissem Wasser bis zur völligen Entfernung der Salzsäure. Man trocknet und glüht im schrägstehenden Platintiegel, bis die zurückbleibende Kieselsäure rein weiss erscheint (bei Untersuchung von graphitreichem Roheisen pflegen hierzu 2 bis 3 Stunden Zeit erforderlich zu sein).

---

2) Allgemeines über die metallurgischen Untersuchungen (mit Ausnahme derer des Eisens).

Uebersicht. Die analytische Beaufsichtigung der zur Verhüttung kommenden Erze, sowie der während des Betriebes erzeugten Zwischenproducte, ist, zumal da, der Natur der Erze entsprechend, die Processe zur Gewinnung verschiedener technisch wichtiger Metalle mehrfach in einander übergreifen, für den rationellen Betrieb von Hüttenwerken von hervorragender Wichtigkeit. Auf den grösseren Werken dieser Art ist neben den eigentlichen Hüttenlaboratorien, in denen die verschiedenen Stadien des Betriebes, die Röst- und Schmelzprocesse verfolgt werden, ein besonderes grösseres Laboratorium vorhanden, in welchem man hauptsächlich die Untersuchung der Erze (deren Werthbestimmung beim Ankauf u. a.) sowie die für den Betrieb nothwendigen ausführlicheren und langwierigeren analytischen Arbeiten ausführt. Die Untersuchungen der Erze und Hüttenproducte erstrecken sich meist nur auf eine möglichst genaue Bestimmung der in denselben enthaltenen technisch nutzbaren Metalle. Vollständig durchgeführte Analysen sind seltener, so u. a. bei der Verarbeitung von Erzen von neuen Lagerstätten, bei der Einführung von neuen Hüttenprocessen erforderlich; mitunter werden auch die Erzeugnisse, besonders Silber, Blei und Kupfer, bevor sie in den Verkehr gegeben werden, analysirt,

und alsdann sämmtliche oft nur in äusserst geringen Mengen vorhandene Bestandtheile, mit allen Hülfsmitteln, welche der heutige Stand der analytischen Chemie gewährt, ihrer Menge nach mit der grösstmöglichen Sorgfalt bestimmt. Zur Controle des Hüttenbetriebs werden ferner auf einigen Hütten während eines gewissen Zeitraumes (z. B. eines halben Jahres) von den Zwischenproducten und Erzeugnissen regelmässig Proben entnommen und gesammelt, welche man alsdann einer sorgfältigen analytischen Untersuchung unterwirft.

Entnahme der Durchschnittsprobe. Der Ausführung der Proben müssen stets Vorarbeiten vorangehen, von deren sorgfältiger Ausführung die Zuverlässigkeit des Resultats wesentlich bedingt ist. Die Massen, welche das Untersuchungsobject bilden, sind nicht homogen; bei Erzen ist die Ungleichförmigkeit auf den ersten Augenblick erkennbar, aber auch die zur Untersuchung kommenden Steine und Legirungen besitzen häufig an verschiedenen Stellen eine ungleiche Zusammensetzung. Es muss daher von der zur Untersuchung gelangenden Menge eine Probe entnommen werden, von welcher anzunehmen ist, dass sie in ihrer Zusammensetzung dem Durchschnitte des Gesammtmaterials entspricht. Die Entnahme einer solchen Durchschnittsprobe ist für die verschiedenen in Betracht kommenden Fälle durch besondere Vorschriften geregelt; nichtsdestoweniger ist es häufig mit Schwierigkeiten verknüpft, zuverlässige Durchschnittsproben zu erhalten, so dass die mangelhafte Uebereinstimmung in den Ergebnissen verschiedener Proben von einer und derselben Substanz nicht selten auf die Unrichtigkeit der Probenahme zurückzuführen ist. Die Methoden der Probenahme sind selbstverständlich verschieden, je nach der Natur des Probequantums; in Stücken oder in Schliechform befindliche Erze erfordern eine andere Behandlung als geschmolzene Hüttenproducte (Steine, Metalle). Am leichtesten ist die Entnahme der Durchschnittsprobe von gepulverten oder zerkleinerten Erzen (Schliechen). Von jedem Trog, welcher auf die Wage gebracht wird, oder auch von jeder Abwägung nimmt man mittelst Löffel ein nach dem Augenmaass gleiches Quantum, breitet das so gewonnene Material auf einer ebenen Fläche gleichmässig aus und nimmt aus demselben nach der Länge, Breite und Diagonale kleinere Mengen heraus; dieses Verfahren wird mit der verjüngten Masse so oft wiederholt, bis man eine zu den Analysen hinreichende Menge erhalten hat, welche dann aufs Feinste gepulvert wird. Mit der Grösse der Stücke, aus welchen das Erz besteht, wächst die Schwierigkeit, richtige Durchschnittsproben zu erlangen. Besteht das Haufwerk aus grösseren Stücken, so gräbt man in den Haufen hinein und nimmt möglichst viele Stücke von möglichst vielen Stellen heraus, zerstampft die herausgenommene Masse, schichtet sie zu einem Haufen zusammen, von welchem man die Hälfte entnimmt und setzt dieses Verfahren fort, bis man zu einem kleineren Probequantum gelangt ist. Oder man verfährt in folgender Weise:

Man durchsticht den Haufen mit einem Spaten nach zwei sich rechtwinklig durchkreuzenden Richtungen, wirft in regelmässigen Zwischenräumen die Füllung eines Spatens zur Seite, zerschlägt mit einem Hammer diese Stücke zu kleineren, mischt dieselben gut durcheinander, nimmt einige Spaten heraus, zerkleinert dieselben noch weiter, und nimmt hiervon nach dem Durchmischen wiederum ein kleines Quantum, welches schliesslich zu feinem Pulver verrieben und als Probematerial benutzt wird.

Von geschmolzenen Substanzen (Schlacken, Steinen, Metallen) schöpft man die Probe entweder vermittelst eines langen, gestielten Löffels heraus und giesst dieselbe in flache Thonschalen (Ansiedescherben), z. B. bei Schlacken, Werkblei; oder man giesst das Ausgeschöpfte in Wasser und untersucht die erhaltenen Granalien (Brandsilber, Schwarzkupfer, Münzlegirungen). Bei festen geschmeidigen Metallen und Legirungen in Barren wird entweder die Aushiebprobe (Silber, Gold u. s. w.) oder die Bohrprobe (meist bei weniger edlen Metallen) angewandt. Bei der ersteren wird die zur Probe erforderliche Menge von verschiedenen Seiten des Barrens mittelst eines Hohlmeissels entnommen. Die erhaltenen Probestücke werden zu einem Regulus zusammengeschmolzen, welchen man alsdann probirt, oder auf einem polirten Ambos zu dünnen Plättchen ausplattet, die mit einer Scheere in kleinere Stücke zerschnitten werden; jede Probe wird für sich untersucht, aus den erhaltenen Resultaten nimmt man das Mittel. Bei der Bohrprobe werden einfach durch einen zweckmässig gestalteten Bohrer von verschiedenen Stellen Bohrspähne entnommen, welche man ohne Weiteres zum Probiren benutzt.

Zerkleinerung. In fast allen Fällen ist eine äusserst feine Zertheilung des zur Analyse dienenden Pulvers nothwendig; enthält dasselbe Metalle oder Körper beigemengt, welche sich nicht zerreiben lassen, so siebt man dieselben ab, bestimmt das Verhältniss zwischen dem Siebrückstande und dem durchgesiebten Pulver und probirt beide für sich.

Nässeprobe. Um die Resultate der Proben von Erzen für die Berechnung des Metallgehalts in dem ganzen zur Verhüttung oder zum Verkaufe kommenden Quantum nutzbar zu machen, ist die Kenntniss des je nach der Art der Förderung oder Aufbewahrung verschiedenen Feuchtigkeitsgehalts der Erze nothwendig. Die „Nässeprobe" wird auf die Weise ausgeführt, dass man eine gewogene Menge in einer Porcellanschale (besser, als in einer eisernen) auf 100° bis 120° so lange erwärmt, bis an einer kalten aufgelegten Glasplatte keine Verdichtung von Wasserdämpfen mehr bemerkbar ist, oder bis zwei in kurzen Zwischenräumen auf einander folgende Wägungen keine Gewichtsdifferenz mehr zeigen.

Aeltere Probirmethoden. *Allgemeines.* Das „Probirlaboratorium" hatte bis in die Neuzeit Einrichtungen, welche

wesentlich von den in den gewöhnlichen chemischen Laboratorien üblichen abweichen. Es sind dort schon lange vor der Ausbildung der heutigen analytischen Chemie, zur Ermittelung des Metallgehalts der Erze besondere Methoden zur Anwendung gelangt, deren Eigenthümlichkeit darin besteht, dass der im Grossen befolgte Process zur Gewinnung der Metalle im Kleinen möglichst nachgeahmt wird; durch in Tiegeln ausgeführte Röst-, Schmelz- und Reductionsprocesse wird ein Metallregulus abgeschieden, welchen man wägt. Diese Methoden, die eigentlichen „Proben", sind später bei mehreren Metallen, insbesondere bei Silber, Gold, Blei, in modificirter Form auch bei Nickel und Kobalt zu grosser Vollkommenheit ausgebildet und werden auch heute noch den Proben auf nassem Wege vielfach vorgezogen, hauptsächlich, weil sie mit geringfügigen Mitteln auszuführen sind und sehr schnelle und für die Praxis genügend genaue Resultate liefern. In einigen Fällen, wie bei der Bestimmung des Silbergehalts in armen Erzen und Hüttenproducten, ist die trockne Probe überhaupt die einzig anwendbare; sie gestattet die genaue Bestimmung des Silbergehalts selbst in Erzen, deren Silbergehalt so gering ist, dass er auf nassem Wege gar nicht, oder doch nur auf grossem Umwege nachzuweisen ist. In den meisten Fällen stehen jedoch die Resultate, welche durch die trocknen Proben erzielt werden, an Genauigkeit weit hinter den durch die Proben auf nassem Wege erhaltenen zurück; die Ungenauigkeit der Methoden wird meist ausgeglichen durch die grosse Uebung und Erfahrung der mit den Proben beschäftigten Beamten und durch Anwendung kleiner Correcturen, deren Betrag empirisch festgestellt ist. Da ferner nach ein und derselben Methode, deren Einzelheiten durch specielle Vorschriften geregelt werden, fortdauernd nur ein Bestandtheil in der Substanz bestimmt wird, so erlangen die Resultate in vielen Fällen immerhin eine relative, für viele Zwecke ausreichende Genauigkeit. Der Hauptwerth der trocknen Proben dürfte jedoch in dem Umstande zu suchen sein, dass der Hüttenmann durch dieselben gleichzeitig Aufschlüsse über das Verhalten der Erze in der Hitze — für sich allein, oder gemischt mit Zuschlägen aller Art — erhält, und hiernach die Behandlung der Erze im Grossbetriebe einrichten kann. Häufig wird die Bevorzugung dieser Methoden vor denen auf nassem Wege dadurch erklärt, dass es weniger darauf ankomme, den wirklichen Gehalt der Erze an auszubringendem Metall zu bestimmen, als die Frage zu beantworten, eine wie grosse Menge des Metalles sich aus dem Erze werde gewinnen lassen, und dass diese letztere Menge gerade durch die trockne Probe ermittelt werde. Es dürfte jedoch fraglich erscheinen, ob die Ungenauigkeiten der Proben stets im engeren Zusammenhange stehen mit den unvermeidlichen Verlusten, welche die Hüttenprocesse mit sich führen, sowie auch, abgesehen hiervon, der Vortheil, welchen die auf obigen Grundsätzen basirte Probe vor der Probe auf den absoluten Gehalt des Erzes besitzen soll, nicht recht ersichtlich ist.

Löthrohrproben. Nachdem zunächst Harkort, später Plattner gezeigt haben, dass man mit Hülfe des Löthrohres auch quantitative Bestimmungen ausführen kann, ist dieses kleine Instrument zu einem wichtigen Hülfsmittel des Hüttenmannes für die Ausführung von Proben geworden. Den vorzüglichen Löthrohrproben, mit denen Plattner die dokimastische Chemie bereichert hat, liegt die Idee zu Grunde, alle hier in Betracht kommenden Arbeiten mit einem möglichst einfachen und kompendiösen Apparat auszuführen. Plattner hat daher bei den von ihm ausgearbeiteten Methoden auf alle einigermaassen complicirte Apparate, welche sich in gut eingerichteten Laboratorien befinden, wie Oefen, Gebläse, Verzicht geleistet; er benutzt als Wärmequelle lediglich die kleine Löthrohrlampe. Von diesem Gesichtspunkte aus werden die Löthrohrproben stets in geeigneten Fällen ihren Werth behalten; sie erfordern Uebung und Geschicklichkeit, geben aber häufig in der allerkürzesten Zeit brauchbare Resultate.

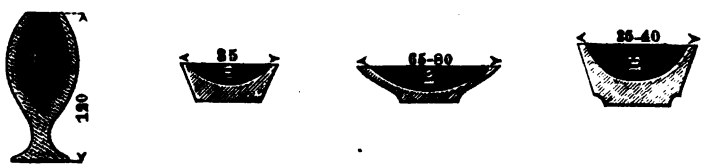
Apparate. Behufs Ausführung der trocknen Proben enthält das Probirlaboratorium neben den sonst in chemischen Laboratorien üblichen Apparaten und Utensilien eine grössere Anzahl von eigens dem Zwecke der Proben dienenden Wagen, Oefen, Tiegeln u. s. w. Eine genauere Beschreibung dieser Apparate dürfte die Grenzen dieses Werkes überschreiten; es mögen nur zur Charakterisirung derselben und um spätere Wiederholungen zu vermeiden einige Andeutungen gegeben werden. Ausführliche Mittheilungen befinden sich in Kerl's Probirkunde 1866; Balling, Probirkunde 1879; Percy, Metallurgie, deutsche Bearbeitung. Plattner, Probirkunst mit dem Löthrohr, 5. Aufl. von Prof. Th. Richter.

Wagen und Gewichte. Als Wage dient vorzugsweise eine gewöhnliche, empfindliche analytische Wage; für Löthrohruntersuchungen und solche Proben, bei welchen es sich um die Abwägung sehr kleiner Mengen handelt, werden besondere Wagen benutzt, welche bei geringer Belastung (höchstens 5 g) eine grosse Empfindlichkeit (mindestens 0,0002 g) besitzen. Zum Abwägen der Reagentien dienen einfache Tarirwagen von geringerer Empfindlichkeit. Als Gewichte benutzt man noch immer, wenn auch das allgemein angewandte Grammgewicht sich mehr und mehr Eingang verschafft, besondere Probirgewichte, als deren Einheit der Probircentner = 100 Probirpfund gilt. Der Probircentner ist in verschiedenen Gegenden nicht gleich (in Freiberg = 3,75 g, im Oberharz = 5 g), er dient als Maass für die zur Probe einzuwägende Menge des Erzes; in den meisten Fällen, wenn nicht besonders arme oder reiche Erze oder Legirungen zur Untersuchung gelangen, wird ein Probircentner abgewogen. Für Löthrohrzwecke hat Plattner die Anwendung einer besonderen Gewichtseinheit, des Löthrohrprobircentners, in der Grösse von 0,1 g vorgeschlagen, so dass das Gewicht des bei der Probe erzielten Metalls, in Milligrammen ausgedrückt, direct den Procentgehalt des Erzes angiebt.

Oefen und Tiegel. Die wichtigsten Apparate des Probirlaboratoriums sind die Oefen, von denen mehrere Arten, Windöfen, Muffelöfen und Gebläseöfen, im Gebrauche sind. Die Gefässe, in welchen die Schmelzoperationen vorgenommen werden, sind die gewöhnlichen Tiegel aus Eisen, Chamotte, Thon oder einem Gemenge von Graphit und Thon; daneben werden aber mit Vorliebe Gefässe von eigenthümlicher, für viele Zwecke besonders geeigneter Form angewandt. Hierher gehören u. a. die sogenannten Probirtuten (Fig. 68), die Kapellen für das Abtreiben des Silbers, welche aus Knochenasche in Formen mit dazu passendem Stempel (Mönch und Nonne) angefertigt werden (Fig. 69); ferner: Thonscherben, welche wiederum zweierlei Art sind: Röstscherben (Fig. 70) und Ansiedescherben (Fig. 71), u. a. Ausserdem sind zur Ausführung der Proben nothwendig: Tiegelzangen, Gussbleche, Löffel (von bestimmtem Maass um mit denselben sogleich die nöthige Menge des Flussmittels oder Zuschlags fassen zu können), gusseiserne Formen zum Ausgiessen der Schmelzproducte u. a. m.

Reagentien. Als solche dienen: 1. Zur Reduction: Kohle (gepulverte Holzkohle, Zuckerkohle, Graphit, Anthracit), Cyankalium, entwässertes Blutlaugensalz, Eisen (Draht und Feilspähne), Zink, schwarzer Fluss (ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kalium und Kohle, welches durch Glühen eines vorräthig gehaltenen Gemenges von 1 Thl. Salpeter und 3 Thln. rohem Weinstein dargestellt wird) oder an

Fig. 68. Fig. 69. Fig. 70. Fig. 71.



Stelle desselben eine Mischung von kohlensaurem Kalium und Mehl; 2. zur Oxydation: Salpeter; 3. zur Verschlackung: Glas, kohlensaures Kalium, calcinirte Soda, Kalk (gebrannter Marmor), Bleiglätte, Eisenhammerschlag, als basische Zuschläge; Glas, geschmolzener Borax, Phosphorsalz, Quarz als saure Zuschläge; 4. zur Lösung oder als Flussmittel: Kochsalz, Glas, Flussspath, Kryolith; 5. zur Ansammlung von Metallen: Arsen, chemisch reines Blei, chemisch reines Silber.

Neuere Probirmethoden. Die Fortschritte der analytischen Chemie drängen die alten Probirmethoden immer mehr zurück, so dass bereits viele mangelhafte Proben aufgegeben und durch Methoden auf nassem Wege ersetzt worden sind. Es ist selbstverständlich, dass man dabei zunächst sein Augenmerk auf denjenigen Theil der analytischen Chemie gelenkt hat, welcher, besonders in neuerer Zeit mannigfach ausgebildet, denselben Zweck, wie die alte Probirmethode, nämlich die

Ermittelung des Metallgehalts in möglichst kurzer Zeit und mit möglichst geringen Hülfsmitteln verfolgt, nämlich die Maassanalyse.

Maassanalytische Methoden. Die älteste maassanalytische Methode verdanken wir Gay-Lussac; sie betrifft die Bestimmung des Silbers. Dieselbe hat sich in der vollkommenen Gestalt, welche ihr von Anfang an von dem Entdecker gegeben worden, mit nur unwesentlichen Modificationen schnell eingebürgert und ist bis auf den heutigen Tag diejenige Methode, welche wegen der äusserst exacten Resultate, die durch sie erzielt werden, besonders auf Münzen, mit Vorliebe angewandt wird. Später, nachdem sich die durch Marguerite eingeführte maassanalytische Bestimmung des Eisens (S. 185) bewährt hatte, sind dann auch bei anderen Metallen, namentlich beim Kupfer und Zink maassanalytische Methoden zur Anwendung gelangt. Gewöhnlich werden die Maassflüssigkeiten so gestellt, dass 100 ccm der Lösung 1 g oder eine andere constante Menge des zu bestimmenden Metalles anzeigen; wägt man zum Versuche genau 1 g (resp. die constante Menge) der Probesubstanz ab, so giebt die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter unmittelbar den Gehalt der Substanz an dem zu bestimmenden Körper in Procenten an. Nur, wenn die maassanalytischen Bestimmungen vereinzelt gemacht werden oder die Normallösung für verschiedene Zwecke verwandt wird, zieht man es vor, derselben eine beliebige Stärke (natürlich innerhalb der für den Versuch geeigneten Grenzen) zu geben, welche durch besonderen Versuch festgestellt wird, und den Procentgehalt durch Rechnung zu ermitteln. Bei manchen Metallen, welche sich besonders gut zur maassanalytischen Bestimmung eignen würden, wie Zinn, Nickel, Blei u. a., scheitert die Einführung derselben in die Praxis an dem Uebelstande, dass die Ueberführung der Erze in die zum Titriren geeignete Lösung eine langwierige Operation ist, so dass der trockne Weg in viel kürzerer Zeit zum Ziele führt.

Colorimetrische Methoden. Zur Bestimmung des Kupfergehalts, namentlich sehr armer Erze und Hüttenproducte, wird auf vielen Hütten eine Methode benutzt, bei welcher man den Kupfergehalt aus der Intensität der Farbe, welche die in vorschriftsmässiger Weise erzeugte und behandelte Lösung besitzt, ermittelt.

Elektrolytische Methoden. In neuester Zeit ist, und zwar zuerst in Mansfeld, in Folge eines von der Mansfelder Ober-Berg- und Hüttendirection ausgeschriebenen Preises, ein Probirverfahren ausgebildet worden, welches eine äusserst exacte, leicht und in verhältnissmässig kurzer Zeit ausführbare Bestimmung mancher Metalle gestattet. Es beruht dasselbe auf der elektrolytischen Abscheidung der Metalle. Zunächst nur für Kupfer bestimmt, ist die Methode später auch zur Bestimmung anderer Metalle, zunächst des Nickels und Kobalts, mit Erfolg

angewandt worden und neuere Versuche machen es wahrscheinlich, dass auch die Bestimmung des Bleies, Mangans, Zinks und Cadmiums sich auf elektrolytischem Wege mit Sicherheit wird ausführen lassen.

Combination des trocknen und nassen Weges. Die eigentlichen gewichtsanalytischen Methoden, welche auf der Abscheidung der Metalle in Gestalt unlöslicher Verbindungen und deren Wägung beruhen, kommen meist nur, da sie zu viel Zeit erfordern, bei vollständigen Analysen der Erze und Hüttenproducte, bei Controlbestimmungen, überhaupt wenn eine grössere Genauigkeit erzielt werden soll, zur Anwendung. Dagegen hat sich herausgestellt, dass bei complicirter zusammengesetzten Stoffen die trocknen Proben allein kein befriedigendes Resultat gewähren, wenn nicht der nasse Weg, wenigstens theilweise, zu Hülfe genommen wird. Es geschieht dies in der Weise, dass entweder die zu bestimmende Substanz auf nassem Wege von den begleitenden Metallen oder sonst für die Probe schädlichen Stoffen getrennt und dann auf trocknem Wege zu Metall verschmolzen wird (z. B. Blei), oder dass das durch die trockne Probe erhaltene unreine Metallkorn auf nassem Wege auf seine Reinheit geprüft wird (z. B. Zinn, Nickel, Silber, Gold).

3) Kupfer.

Uebersicht. *Erze.* Die in die Hütte gelangenden Erze werden, je nach ihrer Beschaffenheit, entweder nur auf Kupfer probirt oder es werden, falls sie noch andere technisch nutzbare Metalle enthalten, auch diese ihrer Menge nach bestimmt. Sehr arme Erze probirt man auf Silber, um ihre Schmelzwürdigkeit festzustellen. Ausserdem werden häufig Schwefelbestimmungen, namentlich, wenn gleichzeitig mit der Röstung die Gewinnung von Schwefelsäure vereinigt ist, ausgeführt. Die begleitende Gangart wird nur in seltenen Fällen analytisch bestimmt; da dieselbe ihrer qualitativen Natur nach bekannt ist, giebt meist eine ungefähre Schätzung der Menge derselben einen Anhaltspunkt für die Art und Menge der zu wählenden Beschickung. Je nach dem Gehalt an Kupfer, an begleitender Gangart, an anderen Metallen werden die Erze sortirt und den geeigneten hüttenmännischen Operationen unterworfen.

Betrieb. In den verschiedenen Stadien des Betriebes führt man meist nur Bestimmungen des Gehalts an Kupfer aus; die Zunahme desselben

wird durch Probiren der Steine, der Röstproducte, des Schwarzkupfers controlirt. Schwefelbestimmungen behufs Controle der Röstung sind meist nicht üblich. Wo ein silberhaltiger Spurstein gewonnen wird, bestimmt man die Menge des Silbers in letzterem; auch wird in diesem Falle dem Spurschmelzen besondere Aufmerksamkeit gewidmet, um den für die Silbergewinnung geeigneten Concentrationsgrad zu erzielen. Da sich Steine, welche einem Kupfergehalt von 65 Procent entsprechen, erfahrungsmässig am besten für die Entsilberung eignen, und da mit steigendem Kupfergehalt das Volumgewicht der Steine zunimmt, wird z. B. in Mansfeld die Concentrationsarbeit durch Bestimmung des letzteren (obigem Kupfergehalt entspricht das Volumgewicht 5,5) controlirt. Eine besonders sorgfältige Aufsicht verlangen die Processe des Garmachens und Raffinirens. In rasch aufeinander folgenden Zeiträumen nimmt man mittelst eines spitzen Eisens oder Löffels Proben aus der geschmolzenen Masse; Farbe, Glanz, Sprödigkeit, Verhalten beim Ablöschen in Wasser und langsamen Erstarren geben Aufschluss darüber, ob das Product sich dem Zustande der Gare nähert oder schon übergar geworden ist.

Erzeugniss. Das Kupfer wird meist nach seinen äusseren physikalischen Eigenschaften beurtheilt; besonders bieten der Bruch und der Widerstand, welchen Stäbchen von bestimmter Stärke dem Zerreissen beim Biegen entgegenstellen, Anhaltspunkte für die Werthschätzung des Kupfers. Häufig wird dasselbe aber auch gleichzeitig mit besonderer Sorgfalt analysirt, so dass man sämmtliche, nur in geringen Mengen vorhandene, jedoch die Eigenschaften des Kupfers wesentlich beeinflussende Bestandtheile bestimmt. Die Schlacken werden nach möglichst einfachen Methoden (meist colorimetrisch) auf ihren Kupfergehalt probirt; übersteigt derselbe 1 Proc., so setzt man sie bei den Schmelzprocessen wieder zu.

Die Methoden, welche zur Bestimmung des Gehalts der Erze an Blei, Silber, Zink u. a. benutzt werden, sind bei diesen Metallen abgehandelt. Vergl. auch den Anhang zu diesem Capitel.

Rohstoff (Kupfererz). Bestimmung des Kupfers.

Uebersicht. Zur Bestimmung des Kupfergehalts sind neben den alten Methoden auf trocknem Wege eine grosse Anzahl von maassanalytischen und gewichtsanalytischen mit Erfolg zur Anwendung gelangt. Die Proben auf trocknem Wege sind umständlich und geben ungenaue Resultate; sie werden immer mehr durch die meist ebenso schnell und leicht auszuführenden Methoden auf nassem Wege verdrängt.

Proben auf trocknem Wege. Man unterscheidet zwei Arten der Proben auf trocknem Wege, die deutsche und die englische (Cornische Probe), von denen die erstere dem deutschen Verfahren, die andere dem englischen Verfahren der Gewinnung des Kupfers im Grossen

nachgebildet ist. Zu den Proben auf trocknem Wege gehört auch die von Plattner angegebene, zu genaueren Resultaten führende, jedoch grosse Uebung und Geschicklichkeit erfordernde Löthrohrprobe.

1) Deutsche Probe. Das Erz wird nach einander drei verschiedenen Operationen, dem Abrösten, dem Verschmelzen auf Schwarzkupfer und dem Garmachen des Schwarzkupfers, unterworfen. Ein Probircentner Erz wird zunächst, mit $^1/_4$ gereinigtem Graphitpulver gemengt, in einem mit Röthel oder Kreide ausgestrichenen thönernen Röstscherben in der rothglühenden Muffel mehrere Stunden lang geröstet. Der Schwefel entweicht zum Theil als Schwefeldioxyd, während ein anderer Theil der Schwefelmetalle zu Sulfaten oxydirt wird, welche bei stärkerer Hitze die Schwefelsäure verlieren und in Oxyde übergehen. Die Verflüchtigung des Arsens und Antimons gelingt nur unvollständig und es muss deshalb, falls diese beiden Körper in grösserer Menge vorhanden sind, die Substanz noch einmal zerrieben und mit Holzkohle, welche die gebildeten arsensauren und antimonsauren Salze zu Arsenmetallen und Antimonmetallen reducirt, gemengt und noch einmal geröstet werden; ein schliesslich zurückbleibender geringer Arsen- oder Antimongehalt ist übrigens nicht von Nachtheil, sondern begünstigt im Gegentheil die spätere Abscheidung des Kupfers. Die Entfernung der letzten Spuren Schwefelsäure wird durch einen Zusatz von etwas kohlensaurem Ammonium bewirkt. Von sehr armen geschwefelten Erzen verschmilzt man zunächst ein grösseres Quantum unter Zusatz von Flussmitteln (Glas und Borax zu gleichen Theilen) und Mehl als Reductionsmittel auf einen Kupferstein, welcher alsdann auf die angegebene Weise abgeröstet wird. Ist in den Erzen nur wenig Eisen (Schwefelkies) enthalten, so setzt man, um die spätere Verschlackung des Kupfers zu verhüten, 15 bis 20 Proc. Schwefelkies der Masse zu. Bei schwefelfreien oxydirten Erzen fällt selbstverständlich die Operation des Röstens weg; man verschmilzt dieselben sofort auf Schwarzkupfer.

Die geröstete Probe wird, behufs Erzeugung von Schwarzkupfer, mit $2^1/_2$ bis 3 Probircentnern eines Gemenges von 4 Thln. Potasche, 1 Thl. Mehl, etwas Colophonium, und einem der Beschaffenheit der Erze angemessenen Zuschlag von Borax oder Glaspulver innig gemischt und in einer thönernen Probirtute unter einer Schicht von Kochsalz (frei von schwefelsauren Salzen), auf welche man ein Stückchen Holzkohle legt, $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden lang in einem Ofen erhitzt; sind die Erze blei- und antimonfrei, so giebt man, um das Schmelzen des Kupfers zu einem Korn zu erleichtern, einen kleinen Zusatz von kupferfreier Bleiglätte oder Antimonoxyd. Bei dieser Schmelzung wird Kupfer reducirt, während die übrigen Oxyde, besonders Eisenoxyd, sich verschlacken. Die gebildeten Schlacken müssen, wenn der Process gelungen ist, eine grüne oder schwarze Farbe besitzen; war noch Schwefel (oder Schwefelsäure) nach dem Rösten in der Masse zurückgeblieben, so bildet sich unter der

Schlacke ein Schwefelkupfer enthaltender Stein, wodurch die Probe ungenau wird.

Das erhaltene Kupferkorn ist ebenso wie das im Grossen erhaltene Schwarzkupfer noch kein reines Kupfer; es enthält fremde Metalle beigemengt und muss von diesen durch das Garmachen, ein oxydirendes Schmelzen mit Flussmitteln, befreit werden. Man setzt das Kupferkorn mit Borax in einem flachen Thonscherben unter Luftzutritt einer starken Rothgluth aus; es kommt dabei in eine treibende Bewegung, nach deren Beendigung, wobei das Kupfer zugleich eine meergrüne Farbe zeigt, der Scherben aus dem Ofen genommen und schnell mit Wasser abgekühlt wird. Man wägt das Kupferkorn; die unvermeidlichen Verluste, welche dadurch herbeigeführt werden, dass auch ein Theil des Kupfers sich oxydirt und in die Schlacke geht (ungefähr $^1/_{10}$ vom Gewichte des Kupfers), werden entweder ein- für allemal erfahrungsmässig festgestellt und in Rechnung gebracht, oder besser in jedem einzelnen Falle durch einen gleichzeitig ausgeführten Controlversuch mit reinem Kupfer ermittelt. Je kupferärmer das Erz ist, je mehr fremde Metalle es enthält, um so ungenauer fallen die Resultate aus. Vergl. auch Kerl, Probirkunde 1866, S. 172.

2) Die englische oder cornische Kupferprobe [ausführlich: Kerl's Probirkunde; Percy's Metallurgie (Kupfer); Bolley, Handbuch der chemischen Technologie (Metallurgie von Stölzel)] umfasst, ähnlich wie der englische Kupferhüttenprocess, eine grössere Anzahl von Operationen; sie hat mancherlei Modificationen erfahren, lässt sich aber im Wesentlichen auf folgende Processe zurückführen: a) Rösten des Steins; dasselbe geschieht in einem offenen Tiegel im Windofen zwischen Koks und wird nur kurze Zeit fortgesetzt. b) Schmelzen auf Rohstein; das geröstete Erz wird unter Zusatz von Flussmitteln (Borax, Glas, Kalk, Flussspath), schwarzem Fluss und Schwefel (wenn solcher nicht in genügender Menge vorhanden ist), in demselben Tiegel unter einer Decke von Kochsalz geschmolzen. Man erhält Schlacke und einen geschmolzenen, im Wesentlichen aus Kupfersulfid und Eisensulfid bestehenden, annähernd 50 Procent Kupfer enthaltenden Kupferstein, welcher, sorgfältig von der Schlacke befreit, in einem Mörser zerkleinert und alsdann c) in einem etwas schief gestellten Tiegel im Windofen möglichst vollständig abgeröstet wird. d) Schmelzen auf Schwarzkupfer; die geröstete Masse wird in einem Tiegel bei starkem Feuer und unter Zusatz von Zuschlägen, besonders Weinstein, dann aber auch Borax, Glas unter einer Kochsalzdecke geschmolzen und nachher ausgegossen. Oxydische schwefelfreie Erze werden direct, nöthigenfalls unter Zusatz von Kalk und Eisenoxyd, mit Borax und Weinstein auf Schwarzkupfer verschmolzen. e) Garmachen; das erhaltene Schwarzkupfer schmilzt man zunächst in einem rothglühenden Tiegel für sich ein, bis es eine klare Oberfläche mit grünem Lichte zeigt. Nach einem Zusatz von etwas weissem

Fluss und trocknem Kochsalz wird der Tiegel nach einigen Minuten aus dem Feuer genommen und der Inhalt ausgegossen. Farbe und Hämmerbarkeit zeigen an, ob das Kupfer die richtige Gare erlangt hat; anderenfalls muss das Garmachen wiederholt werden. f) Verschmelzen der Schlacken. Die bei sämmtlichen Processen erhaltenen Schlacken, von denen namentlich die Garschlacken immer etwas Kupfer enthalten, werden gesammelt, gepulvert und mit Weinstein und Kohle oder anderen reducirenden Flussmitteln verschmolzen. Die erhaltenen Kupferkörner (welche, wenn ihre Menge einigermaassen beträchtlich, erst noch gar gemacht werden müssen) fügt man zu dem durch das Hauptverfahren erzielten Kupfer.

3) Löthrohrprobe auf Kupfer. Ueber diese siehe Plattner's Probirkunst mit dem Löthrohr, herausgegeben von Th. Richter, 5. Auflage, S. 548.

Proben auf nassem Wege. Uebersicht. Eine grosse Anzahl bewährter maassanalytischer und gewichtsanalytischer Methoden macht es dem Hüttenmanne möglich, für jeden vorkommenden Fall die geeignetste Methode zu wählen. Auf deutschen Hüttenwerken sind am meisten in Aufnahme gekommen: die maassanalytische Methode mittelst Cyankaliums, die modificirte schwedische Probe und das zuerst in Mansfeld ausgebildete, später zur allgemeinen Anwendung gelangte, auf elektrolytischer Abscheidung des Kupfers beruhende Verfahren.

Aufschliessen der Substanz. Die erste Operation, welche allen Proben auf nassem Wege gemein ist, besteht in der Ueberführung des Kupfers der Probesubstanz in Lösung. Das hierzu anzuwendende Verfahren ist auf einzelnen Hüttenwerken, dem Zwecke der gewählten Methode entsprechend, durch besondere Vorschriften geregelt; es muss vor allen Dingen derart beschaffen sein, dass das im Erze enthaltene Kupfer bei möglichst geringem Zeitaufwand vollständig in die Lösung, welche alsdann der Probe unterworfen wird, übergeht. Eine Aufschliessungsmethode, welche für die meisten Fälle verwendbar ist und gute Resultate liefert, ist folgende, von Mohr angegebene: Man erhitzt das fein gepulverte Erz in einer tiefen, bedeckten Porcellanschale mit verdünnter Salpetersäure und etwas Schwefelsäure; die Masse wird zur Trockne verdampft und so lange erhitzt, bis sich keine Schwefelsäuredämpfe mehr zeigen. Besteht das Probematerial, wie dies meistens der Fall ist, aus kiesigen Erzen, so scheidet sich Schwefel ab; derselbe wird durch stärkeres Erhitzen der trocknen Masse verbrannt; man wiederholt den Process mit neuen Mengen Salpetersäure und Schwefelsäure mehrmals, bis der Augenschein die vollständige Zersetzung des Erzes anzeigt. Häufig ist es einfacher, die geschmolzenen Schwefelkugeln aus der Flüssigkeit herauszunehmen, abzuspülen und in einem kleinen Porcellantiegel zu verbrennen; die Asche wird alsdann der

Lösung hinzugefügt oder, wenn sie fest am Gefässe haftet, zuerst für sich durch etwas Säure in Lösung gebracht. Die trockne Masse feuchtet man hierauf nach dem Erkalten mit Schwefelsäure an, sie wird kurze Zeit stehen gelassen und dann mit destillirtem Wasser gekocht. Die filtrirte Lösung enthält sämmtliches im Erze enthaltene Kupfer in Form von Kupfersulfat. Die Methode hat den Vortheil, dass Zinn und Antimon als unlösliche Oxyde (bei Abwesenheit von Zinn und Antimon kann man häufig die Salpetersäure durch Königswasser mit Vortheil ersetzen), Blei als Sulfat und der grösste Theil des Eisens als basisches Ferrisulfat im Rückstande bleiben. Verfährt man in derselben Weise, unter Weglassung der Schwefelsäure, so erhält man das Kupfer als Nitrat in Lösung und vermeidet alsdann das lästige und unter Umständen zeitraubende Abdampfen der überschüssigen Schwefelsäure, hat aber bei der folgenden Probe auf etwa vorhandenes Blei Rücksicht zu nehmen. Bitumenreiche kupferhaltige Schiefer (Mansfelder Erze) befreit man zweckmässig von ihrem Bitumengehalt durch Abrösten; es wird hierbei gleichzeitig ein Theil des Schwefels verbrannt und der grösste Theil des Eisens zu unlöslichem Eisenoxyd oxydirt. Die geröstete Masse behandelt man wie oben. Von einigen speciellen Aufschliessungsmethoden, welche für bestimmte Proben besonders geeignet sind, wird bei diesen die Rede sein.

1) Maassanalytische Methoden.

a) *Methode mittelst Natriumsulfid (Schwefelnatrium)* (nach Pelouze). Die das Kupfer enthaltende Lösung wird mit Ammonhydroxyd übersättigt. Entsteht ein Niederschlag (meist Eisenhydroxyd), so wird derselbe abfiltrirt, wenig ausgewaschen, wieder in Salzsäure gelöst und noch einmal gefällt; sind grössere Mengen Eisen vorhanden, so muss man das Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammonhydroxyd so oft wiederholen, bis das ammoniakalische Filtrat vollständig farblos ist. Die ammoniakalische Kupferlösung, welcher die vom gefällten Eisenhydroxyd abfiltrirten Flüssigkeiten zugefügt sind, wird hierauf in der Hitze mit einer Lösung von Natriumsulfid von bekanntem Gehalt bis zur vollständigen Ausfällung des Kupfers titrirt. Bei einiger Uebung ist das Ende der Reaction am Verschwinden der blauen Farbe der Lösung erkennbar; meist wird aber die Ausfällung durch Tüpfelproben constatirt. Man bedient sich hierzu entweder eines mit alkalischer Bleilösung getränkten Papiers (welches durch überschüssiges Natriumsulfid geschwärzt wird) oder eines Papiers, auf welchem feuchtes Zinksulfid aufgestrichen ist (welches, so lange noch Kupfer in der Lösung ist, durch Bildung von Kupfersulfid geschwärzt wird). Operirt man in der Kälte, so fällt das Kupfersulfid in äusserst feiner Zertheilung nieder, setzt sich schwer ab und ist leicht oxydirbar; besser ist es daher, die Flüssigkeit auf einer Temperatur von 60 bis 80° zu erhalten, bei welcher sich ein sehr beständiges und sich leicht absetzendes Oxysulfid von der Zusammensetzung

5 Cu S, Cu O ausscheidet. Hat man einen reichlichen Ueberschuss an Ammonhydroxyd angewandt, so kann man die Flüssigkeit zum Kochen erhitzen, die Temperatur steigt alsdann nicht über 80°.

Zur Darstellung der Natriumsulfidlösung wird eine Lösung von Natriumhydroxyd in zwei nahezu gleiche Theile getheilt; der eine (etwas kleinere) wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt und darauf der andere hinzugefügt; man giebt der Lösung eine derartige Concentration, dass 1 ccm etwa 0,01 g Kupfer entspricht. Zur Titerstellung, welche übrigens täglich wiederholt werden muss, werden 10 g reinsten, am besten elektrolytisch gefällten Kupfers in Salpetersäure gelöst; man misst von der zu einem Liter verdünnten Lösung 30 bis 50 ccm ab, übersättigt mit Ammonhydroxyd und titrirt bei 60 bis 80°; der Versuch muss mindestens zweimal wiederholt werden. Selbstverständlich hat man bei den Proben dieselben Bedingungen (Temperatur), wie bei der Titerstellung einzuhalten; auch ist es zweckmässig, stets abgemessene Mengen von Ammonhydroxyd, welche dem ungefähren Kupfergehalt proportional sind, zur Uebersättigung anzuwenden.

Von fremden Metallen werden Zinn, Antimon, Blei meist schon bei der Lösung (s. o.), jedenfalls aber, wie das Eisen, bei der Uebersättigung mit Ammonhydroxyd abgeschieden. Silber lässt sich durch etwas Salzsäure leicht entfernen. Von störendem Einfluss auf die Probe ist die Anwesenheit von Arsen, dessen Entfernung aus der Lösung nur durch umständliche analytische Operationen ermöglicht werden kann. Nickel, Kobalt und Zink werden erst nach der vollständigen Ausfällung des Kupfers durch Natriumsulfid gefällt; bei der Anwesenheit dieser Metalle muss man Zinksulfidpapier zur Erkennung des Endes der Reaction anwenden. Nach neueren Versuchen soll die Genauigkeit dieser Kupferprobe durch die Gegenwart von Zink derartig beeinträchtigt werden, dass man stets circa 2 Proc. des Kupfergehalts zu viel findet.

Die Pélouze'sche Methode, früher allgemein verbreitet, ist in der Neuzeit durch bessere Proben verdrängt worden, aber auch jetzt noch, namentlich auf englischen Hüttenwerken, in Gebrauch.

b) *Methode mittelst Cyankalium* (nach Parkes). Dieselbe gründet sich auf die Eigenschaft ammoniakalischer Kupferlösungen, durch Kaliumcyanid (unter Bildung des farblosen Kupferkaliumcyanids ($CuO + 3KCy = CuKCy_2 + K_2O + Cy$) entfärbt zu werden. Das ursprüngliche, von Parkes angegebene Verfahren bestand einfach darin, dass die mit Ammonhydroxyd übersättigte Lösung des Erzes in Salpetersäure — auf den hierbei entstehenden Niederschlag wurde keine Rücksicht genommen — mit Kaliumcyanidlösung von bekanntem Gehalt (100 ccm = 10 g Kupfer) bis zum Verschwinden der blauen Farbe austitrirt wurde. Zinn, Blei, Wismuth, Antimon, welche theils beim Auflösen, theils bei der Uebersättigung mit Ammonhydroxyd abgeschieden werden, sind ohne Einfluss auf das Resultat. Auch Arsenik beeinträchtigt in kleineren

Mengen die Probe nicht; grössere Mengen müssen jedoch vorher durch Zusatz von Magnesiamischung als Ammonium-Magnesiumarseniat (welches jedoch, ebenso wie das gefällte Eisenhydroxyd, nicht abfiltrirt zu werden braucht) aus der Lösung gefällt werden. Silber entfernt man durch etwas Salzsäure. Bei Anwesenheit anderer Metalle, deren Oxyde in der ammoniakalischen Lösung gelöst bleiben würden (Nickel, Kobalt, Mangan, Zink), wird das Kupfer erst aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, worauf man das abfiltrirte und ausgewaschene Kupfersulfid (S. 275) in Salpetersäure löst.

Von grossem Einfluss auf die Genauigkeit des Resultats ist bei dieser Methode der Grad der Verdünnung der Flüssigkeit, besonders aber die Menge und Stärke des zur Uebersättigung angewandten Ammonhydroxyds und der in der Lösung enthaltenen Ammonsalze, da das bei der Reaction frei werdende Cyan auf das vorhandene Ammonhydroxyd einwirkt und zu complicirten, der Rechnung zich entziehenden Umsetzungen (es bilden sich Ammoncyanid, Harnstoff, Oxalsäure u. a.) Veranlassung giebt. Es ist deshalb nothwendig, bei der Titerstellung der Kaliumcyanidlösung und der Proben möglichst dieselben Bedingungen einzuhalten, vor allem aber stets gemessene, gleiche oder dem Kupfergehalte entsprechende Mengen von Ammonhydroxyd zur Uebersättigung anzuwenden. Tabellen zur Berechnung der Resultate s. Balling's Probirkunde 1879, S. 276.

Modification des Parkes'schen Verfahrens nach Steinbeck. Wegen der Unzuträglichkeiten, welche das frei werdende Cyan bei dieser Probe veranlasst, hat Steinbeck das Verfahren dahin modificirt, dass er zunächst das Kupfer aus salzsaurer Lösung durch Zink ausfällt, das gefällte Kupfer in gemessenen Mengen Salpetersäure auflöst und die Lösung mit gemessenen Mengen Ammonhydroxyd übersättigt. Es wird durch die Ausfällung des Kupfers der Vortheil erzielt, dass grössere Mengen von Eisenoxyd und Thonerde entfernt werden und dass die gleichen Bedingungen in Bezug auf die Menge des Ammonsalzes (es ist stets nur ein Ammonsalz, das Nitrat, vorhanden) eingehalten werden können. Das speciell zunächst für die Untersuchung der Mansfelder Schiefer bestimmte Verfahren (ausführlich in der Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate XVII, 345) umfasst demgemäss drei Operationen: 1) die Extraction des Kupfers, 2) die Abscheidung des Kupfers aus der Lösung durch Zink und 3) die Titration des Kupfers. Behufs Extraction des Kupfers wird ein Probircentner (= 5 g) fein gepulverten Schiefers in einem Kolben mit 40 bis 50 ccm Salzsäure von 1,16 Volumgew. übergossen; nach Entweichung des Kohlendioxyds aus den Erdcarbonaten werden 6 ccm Normalsalpetersäure, welche aus gleichen Raumtheilen Salpetersäure (1,2 Volumgew.) und Wasser besteht, hinzugefügt. Bei bitumenfreien Erzen und andererseits bei Erzen, welche sehr reich an Bitumen und Schwefel sind und

daher vorher geröstet werden, wendet man nur 1 ccm jener Normalsalpetersäure an. Nach halbstündiger Digestion auf dem Sandbade und 10 bis 15 Minuten langem Kochen wird der vorzugsweise aus Sand und Thon bestehende Rückstand abfiltrirt; die Lösung, welche sämmtliches Kupfer — im Rückstande bleiben höchstens 0,01 bis 0,03 Proc. desselben — enthält, während die Salpetersäure und andere Stickstoff-Sauerstoffverbindungen aus der Lösung vollständig verjagt sind, wird in ein Becherglas übergefüllt, in welchem sich ein Streifen Platinblech befindet, auf welchem ein etwa 8 g schweres Zinkstäbchen liegt (das Zink muss möglichst bleifrei sein; ein Gehalt von 0,1 bis 0,3 Proc. Blei im Zink schadet jedoch nichts). Das Kupfer setzt sich zum Theil auf dem Platinblech ab, zum Theil schwimmt es, zusammengeballt, in der Flüssigkeit herum; nach 30 bis 45 Minuten ist die Ausfällung beendet. Nachdem man das überschüssige metallische Zink herausgenommen und das an demselben haftende Kupfer losgelöst hat, wird das letztere durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser gewaschen; die Spülwässer sammelt man in einer Porcellanschale, auf deren Boden sich noch etwas weggespültes Kupfer ablagert, welches nachher der übrigen Masse hinzugefügt wird. Das ausgewaschene Kupfer löst man in 8 ccm Normalsalpetersäure und vermischt es nach vollständigem Erkalten mit 10 ccm Ammonhydroxyd (aus 1 Vol. Ammonhydroxyd vom Volumgew. 0,93 und 2 Vol. Wasser bestehend).

Bei kupferreicheren Schiefern (über 6 Proc.) löst man das Kupfer in 16 ccm Normalsalpetersäure, verdünnt die Lösung auf 100 ccm, theilt sie durch eine 50-ccm-Pipette in zwei gleiche Theile, versetzt jeden für sich mit 10 ccm obiger Ammonflüssigkeit und titrirt.

Die Kaliumcyanidlösung (deren Gehalt bei Anwendung von reinem Kaliumcyanid sich erst nach einigen Wochen ändert, aber wöchentlich zu controliren ist) wird so gestellt, dass 1 ccm 0,005 g Kupfer entspricht, so dass bei Anwendung von 5 g Erz 1 ccm verbrauchter Kaliumcyanidlösung 0,1 Proc. Kupfer in Erz anzeigt.

Eine ähnliche Methode war bereits vorher von Kerl angewandt worden; dieselbe unterscheidet sich von der eben beschriebenen dadurch, dass Kerl das feingepulverte Erz nicht in Salzsäure und Salpetersäure löst, sondern durch Salzsäure und Kaliumchlorat zersetzt und dass er das Kupfer durch Eisen, nicht durch Zink fällt (s. S. 270).

c) *Methode mittelst Zinnchlorür* (nach Fr. Weil, Zeitschrift für analytische Chemie IX, 297; XVII, 438). Eine durch Salzsäure angesäuerte Lösung von Kupferchlorid wird, namentlich in der Siedehitze, mit der grössten Leichtigkeit durch eine Lösung von Zinnchlorür reducirt: $2\,CuCl_2 + SnCl_2 = 2\,CuCl + SnCl_4$. Da nun die Lösung des Kupferchlorids eine grüne, selbst noch in starker Verdünnung wahrnehmbare Farbe besitzt, so ist das Verschwinden dieser Farbe eine scharf erkennbare Grenzreaction für die Titration mit Zinnchlorür. Zur

Herstellung der Zinnchlorürlösung werden 6 g Zinn in Salzsäure gelöst; die Lösung wird mit Wasser zu 1 l verdünnt. Zur genaueren Bestimmung des Gehalts derselben versetzt man 10 ccm einer vorräthig gehaltenen Lösung von Kupfervitriol, welche in 10 ccm 0,1 g Kupfer enthält, mit 25 ccm reiner Salzsäure und titrirt kochend mit der Zinnchlorürlösung. Sobald die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt ist, lässt man unter Umrühren die Zinnchlorürlösung tropfenweise bis zur vollständigen Farblosigkeit zufliessen. Die zu prüfenden Kupferlösungen (welche keine Salpetersäure mehr enthalten dürfen) werden mit Wasser bis zu einem bestimmten Volumen verdünnt, von welchem alsdann je nach dem Gehalt an Kupfer 10 oder 20 ccm (welche ungefähr 0,05 bis 0,1 g Kupfer enthalten) wie oben, nach Zusatz von 25 oder 50 ccm Salzsäure kochend titrirt werden. Bei Gegenwart von Eisen, dessen Lösung durch Zinnchlorür gleichfalls reducirt wird, bestimmt man in einem Theile die zur Reduction des Kupfer- und Eisenchlorids nöthige Menge der Zinnchlorürlösung, während man in einem anderen Theile durch Zink das Kupfer ausfällt und im Filtrat das Eisen mit Kaliumpermanganat oder besser, nach der Oxydation, mit Zinnchlorürlösung bestimmt. Selbstverständlich kann auch zur Controle das gefällte Kupfer in Salpetersäure gelöst und, nach Verjagung der letzteren durch Abdampfen mit Salzsäure, titrirt werden. Die Ausfällung des Kupfers durch Zink oder besser durch ein einfaches, aus Zink- und Platinblech bestehendes Element und Wiederauflösen desselben muss auch bei Anwesenheit von Kobalt und Nickel (da die Färbung der Salze dieser Metalle das Erkennen der Endreaction hindert) erfolgen. Von anderen Metallen ist nur die Anwesenheit von Antimon von störendem Einfluss auf das Proberesultat, da Antimonsäure gleichfalls durch Zinnchlorür reducirt wird. Weil schlägt vor, bei Anwesenheit von Antimon zunächst mit Zinnchlorür wie gewöhnlich zu Ende zu titriren, die Flüssigkeit in einer offenen Schale über Nacht stehen zu lassen (wobei das Kupfer sich wieder vollständig oxydirt, während das reducirte Antimonoxyd sich nicht verändert) und alsdann das Kupfer noch einmal zu titriren. Dies Verfahren, welches sich durch Einfachheit auszeichnet, und für die Praxis genügende Resultate liefert, ist besonders auf ungarischen Hütten eingeführt. Balling hat Tabellen zur Bestimmung des Kupfergehalts aus den gefundenen Proberesultaten ausgearbeitet; s. dessen Probirkunde, 1879, S. 270.

Den erwähnten gegenüber haben die übrigen für das Kupfer vorgeschlagenen maassanalytischen Methoden bisher keine dauernde Anwendung gefunden, obgleich sich gerade unter diesen einige befinden, welche besonders durch die Schärfe der zu erlangenden Resultate und leichtere Ausführung ausgezeichnet sind. Die Erklärung hierfür ist wohl in dem Umstande zu suchen, dass bei den beschriebenen Methoden der Kupfergehalt direct durch den Wirkungswerth der Maassflüssigkeiten, bei den meisten anderen dagegen indirect durch Bestimmung anderer

Körper (z. B. des Jods oder Eisens) ermittelt wird. Durch die directe Bestimmung wird jede Rechnung überflüssig gemacht, die Resultate gewähren eine unmittelbare, von jeder noch so unbedeutenden Reflexion unabhängige Anschaulichkeit; gröbere durch Verwechslung entstandene Irrthümer fallen sofort ohne vorangehende Ueberlegung oder Nachrechnung ins Auge. Es sind dies Vorzüge, welche bei einzelnen, sich nicht wiederholenden Untersuchungen nicht von Belang sein mögen, welche aber dort, wo täglich eine Menge gleichartiger Proben zu bewältigen sind, durchaus nicht unterschätzt werden dürfen.

Zur indirecten Bestimmung des Kupfers hat man versucht, zwei der vorzüglichsten maassanalytischen Methoden, die jodometrische und die Chamäleonprobe zu verwerthen:

d) *Jodometrische Methode* (Brown, de Haën, Rümpler). Die möglichst neutrale (am besten schwefelsaure) Kupferlösung wird in einem mit Stöpsel versehenen Glase mit überschüssiger Kaliumjodidlösung zusammengebracht. Es scheidet sich Kupferjodür aus, während die Lösung sich durch frei gewordenes Jod bräunt: $SO_2 . O_2 Cu + 2 KJ = SO_2(OK)_2 + CuJ + J$. Ist die Lösung sauer, so neutralisirt man vor dem Zusatz des Kaliumjodids zunächst mit Ammoncarbonat, bis sich ein bleibender Niederschlag von Kupferhydroxyd bildet, und macht alsdann durch einige Tropfen Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure sauer. Das frei gewordene Jod wird in bekannter Weise mit einer Lösung von Natriumhyposulfit (welche in einem Liter 12,4 g Salz $= 1/20$ Mol. enthält) maassanalytisch bestimmt. Die Lösung des Kupfers sowohl wie die des Kaliumjodids müssen ziemlich concentrirt sein, da aus verdünnten Lösungen die Jodausscheidung nur langsam erfolgt. Bedingung für die Anwendung dieser Probe ist die Abwesenheit von freier Salpetersäure, salpetriger Säure, Chlor (welche sich durch Kochen entfernen lassen), Eisen und Blei. Auch ein zu grosser Ueberschuss von Kaliumjodid, welcher etwas Kupferjodür auflösen und auch auf die als Endreaction dienende Blaufärbung des Stärkekleisters störend einwirken würde, ist zu vermeiden.

e) *Chamäleonproben.* Das Kupfer wird aus saurer Lösung entweder in metallischer Form (Fleitmann, Liebig's Annalen XCVIII, 141) oder als Kupferoxydul (Fleischer, Zeitschrift für analytische Chemie IX, 271) oder als Kupferjodür (Fleischer) niedergeschlagen. Die Niederschläge werden mit einer Lösung von Ferrisulfat, Eisenammonalaun oder Eisenchlorid behandelt, wodurch sich in der Lösung eine äquivalente Menge Eisenoxydul bildet, welche mittelst Kaliumpermanganats (S. 185) bestimmt wird. Die für die Praxis beste und sich den sonst üblichen Kupferproben am meisten anschliessende Methode ist die erste. Die nach der gewöhnlichen Aufschliessungsmethode erhaltene Kupferlösung, welche nur Schwefelsäure, keine Salpetersäure oder Salzsäure enthalten darf, versetzt man mit Zinkschnitzeln. Wird

das ausgeschiedene Kupfer nach der Auflösung des überschüssigen Zinks durch verdünnte Schwefelsäure und nach erfolgtem Auswaschen mit einer Lösung von Eisenchlorid behandelt, so löst es sich schnell, während Eisenchlorür gebildet wird: $2\,Cu + Fe_2Cl_6 = 2\,CuCl_2 + 2\,FeCl_2$. Die erhaltene Lösung wird mit Kaliumpermanganat bis zur Rothfärbung titrirt. Arsen muss man vorher durch Fällung in Form von Ammon-Magnesiumarseniat abscheiden. Der Werth dieser Methode ist hauptsächlich dadurch bedingt, dass die Lösung des feinvertheilten metallischen Kupfers in Eisenchlorid sehr schnell vor sich geht, so dass die Bestimmung des gefällten Kupfers durch Titration eine kürzere Zeit erfordert, als die directe Wägung desselben bei der schwedischen Methode (S. 270).

Fleischer empfiehlt das Kupfer als Rhodanür (S. 277) zu fällen, letzteres mit Kaliumhydroxyd zu kochen und das entstandene Kupferoxydul mit der Lösung eines Eisenoxydsalzes zu behandeln. In ähnlicher Weise hat der letztere vorgeschlagen, das Kupfer unter Zusatz von Zinnchlorür und Salzsäure durch Kaliumjodid als Kupferjodür zu fällen und durch dieses Eisenoxydlösungen zu reduciren.

Von anderweitigen Vorschlägen zur maassanalytischen Bestimmung des Kupfers seien noch die folgenden kurz erwähnt.

f) *Methode von Mohr.* (Liebig's Annalen XCII, 97.) Mohr reducirt die mit Kochsalz versetzte Lösung des Kupfererzes in einem verschlossenen Glasgefäss durch Eisendrahtstifte und bestimmt alsdann das gebildete Eisenchlorür durch Kaliumpermanganat.

g) *Methode von Schwarz* (Berg- und hüttenmännische Zeitung 1869, S.. 11). Das Kupfer wird in essigsaurer Lösung (welche keine andere Metalle mehr enthalten darf) mit einer Lösung von xanthogensaurem Kalium titrirt, durch welches Reagens ein schön gelb gefärbter, sich leicht absetzender Niederschlag entsteht. S. a. Grete, Ber. d. deutschen chem. Ges. IX, 921.

h) *Methode von Schützenberger und Riesler* (Ber. d. deutschen chem. Ges. VI, 71). Als Titrirflüssigkeit dient mit Kalk neutralisirtes Mononatriumsulfid (hydroschwefligsaures Natrium). Die Operation wird in einem Kolben bei Siedehitze ausgeführt, während man die Luft durch einen Wasserstoffstrom verdrängt. Nach vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit tritt bei weiterem Zusatze des Reagens Gelbfärbung (durch Ausscheidung von metallischem Kupfer) ein.

i) *Methode von Lagrange* (Ann. de chim. et de pharm. sér. V, t. III, 478). Die alkalische weinsaure Kupferlösung wird mit einer ihrem Wirkungswerthe nach bekannten Auflösung von Glucose bis zur Entfärbung (gleichzeitig scheidet sich Kupferoxydul ab) in der Siedehitze titrirt.

k) *Methode von Galletti* (Berg- und hüttenmännische Zeitung N. F. Band XXVIII, S. 362). Dieselbe beruht auf der Ausfällung des Kupfers durch Kaliumferrocyanid aus essigsaurer Lösung.

1) *Methode von Volhard* (Liebig's Annalen, Bd. CXC, S. 251). Volhard empfiehlt, das Kupfer aus saurer, mit schwefliger Säure gesättigtigter, Lösung durch eine Lösung von Ammonrhodanid von bekanntem Gehalt auszufällen und den Ueberschuss mit Silberlösung zurückzutitriren (S. 319).

2) Colorimetrische Methoden. Zur Bestimmung kleiner Mengen von Kupfer in armen Erzen oder in Schlacken ist häufig eine einfache, zuerst von Heine angegebene, später von Jacquelain (Dingl. pol. J. CXII, 38), Hubert (Berg- und hüttenmännische Zeitung 1849, S. 667; 1851, S. 804) u. a. modificirte Methode in Gebrauch. Das Kupfer wird in ammoniakalischer Lösung bis zu einem gewissen Volumen verdünnt, worauf man die Farbenintensität dieser Lösung mit einer in derselben Weise bereiteten Normallösung von bekanntem Gehalt vergleicht. Gewöhnlich stellt man sich mehrere derartige Normallösungen von verschiedenem Gehalt dar. Sind noch andere, namentlich durch Ammoniak fällbare Metalle (oder Nickel und Kobalt) zugegen, so muss das Kupfer zunächst durch Schwefelwasserstoff (S. 275) oder Zink (S. 270) ausgefällt und das gefällte Kupfersulfid resp. Kupfer wieder in Salpetersäure gelöst, diese Lösung mit Ammonhydroxyd übersättigt und mit Wasser bis zum Volumen der Normallösung verdünnt werden. Die Säuren in der Normal- und Probelösung müssen dieselben sein, zur Uebersättigung sind nahezu gleiche Ammoniakmengen anzuwenden. A. Müller (Journ. f. pr. Chemie LX, S. 474) und G. Bischof (Dingl. pol. Journ. CLXXXIV, S. 433) haben Apparate angegeben, mit deren Hülfe die Farbenintensität sich schärfer, als mit dem blossen Auge bestimmen lässt. Selbstverständlich ist das Verfahren nur anwendbar, wenn es sich um sehr geringe Kupfermengen handelt und auch mehr zu einer ungefähren, vergleichenden Schätzung, als zu einer exacten Bestimmung des Kupfergehalts geeignet.

3) Gewichtsanalytische Proben. *Uebersicht.* Das Kupfer wird aus seinen Lösungen als Metall, als Kupfersulfid (Cu S) oder als Kupferrhodanür (Cu Cy S) gefällt. Die beiden letzteren Methoden werden bei genauen Analysen von Kupfer, -Erzen, -Legirungen und -Verbindungen im analytischen Laboratorium angewandt, während für technische Zwecke, namentlich wenn, wie auf Hüttenwerken, eine grössere Anzahl von Kupferbestimmungen regelmässig sich wiederholen, die erstere Methode wegen der bequemeren Ausführung vorgezogen wird. Die Fällung des Kupfers als Metall erfolgt entweder durch Metalle, Zink oder Eisen (schwedische Probe), oder mittelst des galvanischen Stroms (Mansfelder Probe). Durch die letztere Methode, welche eine äusserst bequeme und exacte Bestimmung ermöglicht, hat sowohl die dokimastische wie die analytische Chemie eine wesentliche Bereicherung erfahren; sie wird jetzt fast allgemein auf Hüttenwerken in allen denjenigen Fällen angewandt,

in denen grössere Genauigkeit der Resultate verlangt wird, während die schwedische Probe meist noch als gewöhnliche Probe für den Betrieb in Anwendung ist.

a) *Bestimmung des Kupfers als Metall.*

(α. Modificirte schwedische Probe.) In der Lösung dürfen Salpetersäure, Zinn, Antimon, Blei, Silber und Arsen nicht enthalten sein. Die vier ersten der genannten Körper werden durch die Aufschliessungsmethode, Silber wird durch etwas Salzsäure entfernt. Bei Anwesenheit von Arsen begnügt man sich häufig damit, das Erz in einer Muffel stark abzurösten und das Röstgut in Salzsäure zu lösen. Besser, wenn auch etwas umständlicher, ist das in Freiberg übliche Verfahren, bei welchem das Erz mit Kaliumcarbonat und -nitrat geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser ausgelaugt und der Rückstand auf Kupfer probirt wird.

Eingewogen werden vom Erze meist 3 bis 5 g (1 Probircentner, von ärmeren Erzen auch wohl 2 Probircentner). Die zur Probe fertige, mässig verdünnte Lösung wird mit Eisen (welches man in Form von einigen, mehrere Centimeter langen Stiften, oder als dicken, an einem Stiele befestigten Eisendraht, auch wohl als blankes Blech anwendet) in einem Becherglase so lange erhitzt, bis alles Kupfer ausgeschieden ist, bis also ein weiterer in die Flüssigkeit eingetauchter Stift sich nicht mehr mit Kupfer überzieht; die Entfärbung der Flüssigkeit bietet keine Garantie für die vollständige Ausfällung, da in der entfärbten Flüssigkeit noch beträchtliche Mengen von Kupfer als Kupferoxydul gelöst sein können. Der Niederschlag wird mehrmals mit heissem Wasser abgespült, nach Entfernung des Eisens, welches event. mit einem Pinsel von anhaftendem Kupfer befreit wird, noch einige Male ausgesüsst, alsdann, nachdem die überstehende Flüssigkeit, zuletzt mit Hülfe einer Pipette, entfernt worden, bei gelinder Temperatur unter Hinzufügung von etwas Weingeist getrocknet und schliesslich (am besten nach dem Glühen im Wasserstoffstrom) gewogen. Oder man sammelt das Kupfer auf einem Filtrum, nimmt nach dem Trocknen die Hauptmasse heraus, wägt dieselbe, verbrennt das Filtrum mit dem noch anhaftenden Kupfer in einem Porcellantiegel in der Muffel zu Asche und rechnet die dem Kupferoxyd entsprechende Menge Kupfer dem Uebrigen zu. Die Probe erfordert Uebung und Aufmerksamkeit. Ein zu grosser Ueberschuss von Säure muss vermieden werden, damit das Eisen nicht zu stürmisch gelöst wird; andererseits muss, um die Fällung von basischem Eisensulfat zu verhindern, genügend Säure vorhanden sein. Ferner ist zum Gelingen der Probe nothwendig, dass die Ausfällung in verdünnter Lösung und bei mässiger Temperatur erfolgt (da sonst das Kupfer zu fest am Eisen haftet) und dass das Kupfer (zur Vermeidung der Oxydation) möglichst schnell ausgewaschen und getrocknet wird.

Bessere Resultate werden erreicht, wenn man an Stelle des Eisens Stäbchen aus bleifreiem Zink anwendet, doch wird bei Gegenwart

von Nickel auch letzteres durch Zink gefällt. Die Ausfällung erfolgt in der Kälte; sie wird beschleunigt durch Berührung des Zinks mit Platin und gelingt am besten in einem kleinen tarirten Platinschälchen, in welchem ein den Boden und den Rand berührender Zinkstab steht. Das Kupfer überzieht zum Theil die Wandungen der Schale, zum Theil schwimmt es in der Schale herum. Nach dem Aussüssen und Trocknen auf dem Wasserbade wägt man es mit der Platinschale.

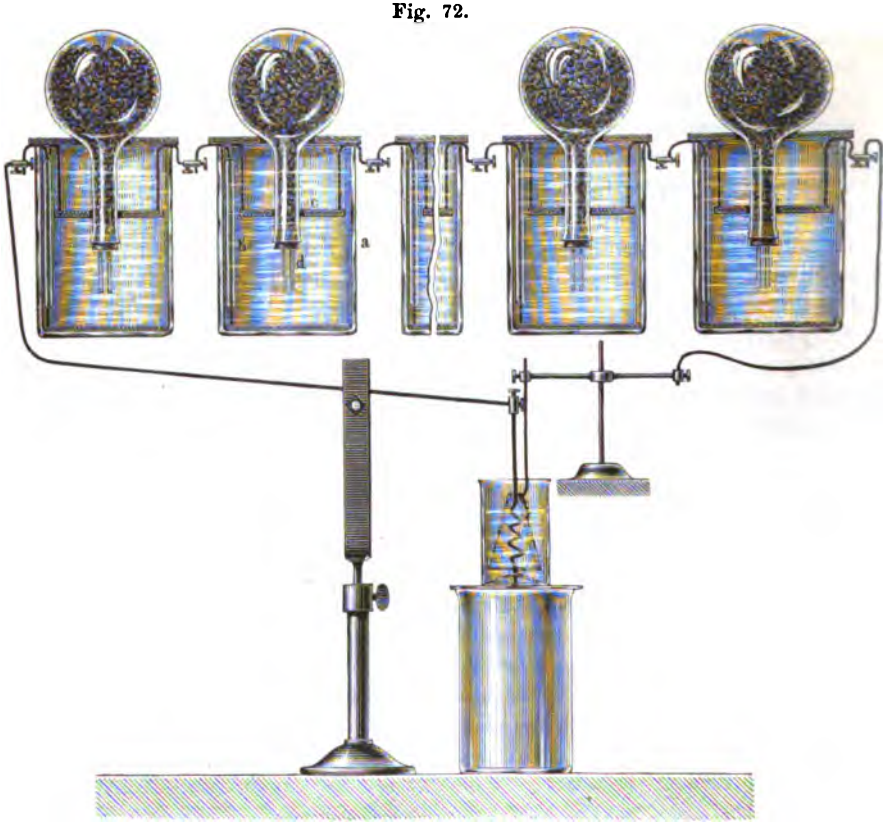
Auf einigen Hüttenwerken wird das gefällte Kupfer nicht als solches gewogen, sondern entweder (Oker, Freiberg) durch Glühen in der Muffel in Kupferoxyd verwandelt, aus dessen Gewicht der Kupfergehalt berechnet wird, oder (Mansfeld s. S. 264) wiederum in Säure aufgelöst und in der Lösung maassanalytisch bestimmt. Die Ueberführung des Kupfers in Kupferoxyd muss immer erfolgen, wenn die Farbe oder sonstige Eigenschaften des Kupfers auf nicht genügende Reinheit oder stattgefundene Oxydation schliessen lassen. Das gewogene Kupferoxyd wird alsdann in Salpetersäure gelöst, worauf man die Lösung mit Ammonhydroxyd übersättigt; ein sich hierbei ausscheidender Niederschlag (Eisenhydroxyd u. a.) wird abfiltrirt, mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, nach dem Trocknen geglüht, gewogen und von dem Kupferoxyd in Abzug gebracht.

(*β*. Mansfelder Probe.) (Ausführlich in: Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate XVII, S. 341 u. XX, 41.) Nachdem schon zu wiederholten Malen die elektrolytische Abscheidung des Kupfers in Vorschlag gebracht worden war, ist im Jahre 1869 auf Veranlassung eines von der Mansfelder Ober-Bergdirection ausgeschriebenen Preises zuerst von Luckow eine Methode ausgearbeitet worden, welche, nachdem sie später in Einzelheiten vervollkommnet worden, jetzt als die schärfste und beste Kupferbestimmung erachtet werden muss. Für den Hüttenmann hat die Methode den Vortheil, dass die Handhabung eine ungemein leichte ist und die gleichzeitige Ausführung einer grossen Anzahl von Proben gestattet. Zunächst für die kupferarmen Mansfelder Schiefer bestimmt, hat das Verfahren, nachdem man die Bedingungen festgestellt, welche dasselbe auch für kupferreichere Substanzen geeignet machen, namentlich zu Controlbestimmungen und genaueren Untersuchungen schnell in weiteren Kreisen Eingang gefunden.

1) Erzeugung des elektrischen Stroms. Hierzu wendet man entweder Meidinger'sche Elemente in der Modification von Pincus oder thermoelektrische Säulen nach Clamond an; besonders die letzteren, in der Neuzeit mit Vorliebe benutzt, zeichnen sich durch bequeme Handhabung und Constanz des Stroms aus. Die ersteren (Fig. 72 a. f. S.) bestehen aus grösseren cylindrischen Glasgefässen, welche mit einer Lösung von Magnesiumsulfat gefüllt sind, und in denen sich an isolirenden Glasstäben in passender Entfernung (ca. 15 cm von einander) eine Kupferplatte und eine Zinkplatte mit angelötheten Poldrähten befinden. Auf jeden Cylinder wird ein mit Kupfervitriolkrystallen und mit Wasser gefüllter Ballon, dessen nach unten

gerichtete Oeffnung mit einem Kork, durch welchen zwei enge Glasröhren hindurchgehen, verschlossen ist, aufgesetzt, so dass die beiden Salzlösungen allmälig in einander diffundiren. Je nach dem Gehalt der Erze wendet man grössere oder kleinere Batterien an. Bei kupfer-

Fig. 72.



Pincus'sche Batterie und Aufstellung des Apparates für die Elektrolyse.

reicheren Substanzen arbeitet man mit sechs Elementen, welche einen Strom erzeugen, durch den in einer halben Stunde 80 bis 100 ccm Knallgas entwickelt werden. Für kupferärmere Substanzen genügt ein Strom, welcher in einer halben Stunde 16 bis 25 ccm Knallgas erzeugt; man benutzt hierzu drei kleinere Elemente von etwas modificirter Form. Beschreibung und Zeichnung der Clamond'schen thermoelektrischen Säule s. Dingl. pol. J. CCXV, 427.

Als positive Elektrode wendet man eine, an einem geeigneten Stativ befestigte Platinspirale (Fig. 74) an, welche mit dem Kupferpole der Batterie in Verbindung gesetzt ist. Das negative Polende besteht aus einem Platinkegel (Fig. 73), welcher in geringem Abstande von der

Platinspirale dieselbe concentrisch umgiebt. Die Platinspirale wiegt circa 16 g, der Platinmantel circa 20 g. Letzterer, auf welchem sich das Kupfer bei der Elektrolyse als fest anhaftende rosenrothe Schicht ausscheidet, wird vor dem Versuche gewogen. Die Entfernung des Platinkegels von dem Fusse der Platinspirale wird je nach dem Kupfer- und Eisengehalte verändert. Für kupferreiche Substanzen wendet man eine Entfernung von 0,01 m an, für eisenreichere eine geringere von 0,005 m. Sämmtliche Apparate werden in geeigneter Form mit allem Zubehör von Mechaniker Koch in Eisleben geliefert.

Fig. 73.

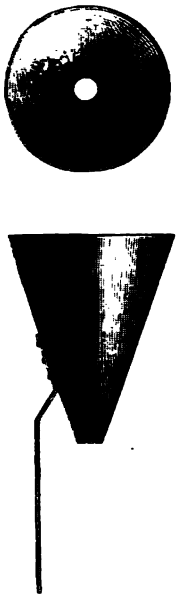
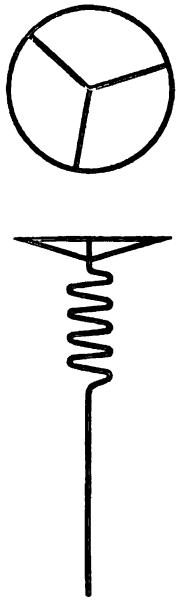


Fig 74.



Für die Analyse kupferreicherer Substanzen, besonders Legirungen, hat Herpin (Dingl. pol. J. CCXVII, 440, aus: *Bulletin de la société d'encouragement* 1874, p. 515) die Form der Elektroden zweckmässig verändert. Herpin führt die Elektrolyse in einer geräumigen, gewogenen Platinschale aus, welche gleichzeitig als negatives Polende dient; der positive Pol besteht wiederum aus einer vielfach gewundenen Platinspirale, welche in die in der Platinschale befindliche Kupferlösung taucht. Das Kupfer scheidet sich auf der Platinschale ab. Das Ganze wird während der Arbeit mit einem Trichter bedeckt. S. a. S. 370.

2) Ausführung der Elektrolyse. Hauptbedingung für das Gelingen der Operation ist die Abwesenheit von Salzsäure und insbesondere bei kupferreicheren Erzen ein constantes Verhältniss zwischen Wasser und freier Salpetersäure in der Auflösung. Das geeignetste Verhältniss ist 20 Vol. Salpetersäure vom Volumgew. 1,2 auf 200 Vol. Probeflüssigkeit. Die Mansfelder Schiefer werden zunächst im fein gepulverten Zustande 5 bis 8 Minuten lang im offenen Porcellantiegel geröstet und alsdann in einer Schale mit Königswasser und Schwefelsäure (40 ccm Königswasser und 4 ccm Schwefelsäure, mit gleichen Theilen Wasser verdünnt) digerirt; nach dem Eindampfen und Verflüchtigen der überschüssigen Schwefelsäure wird die Masse mit Salpetersäure befeuchtet, mit Wasser verdünnt und filtrirt. Man wendet zu jeder Probe circa 2 g an. In ähnlicher Weise werden die kupferreicheren, resp. geschwefelten Erze und Hüttenproducte behandelt; nur fällt hier das Rösten im Porcellantiegel fort. Das An-

säuern und Abdampfen zur Trockne muss so oft wiederholt werden, bis eine vollständige Zersetzung eingetreten ist. Beim schliesslichen Befeuchten der trocknen, zersetzten Masse mit Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser muss das obige Verhältniss eingehalten werden. Die Verdünnung führt man in dem mit einer Marke für 200 ccm versehenen Becherglase aus, in welchem die elektrolytische Ausscheidung stattfinden soll. Die Platinelektroden werden in der Weise in die Flüssigkeit eingesetzt, dass ein Theil des Platinkegels aus der Flüssigkeit herausragt. Die vollständige Ausfällung erfordert bei kupferarmen Substanzen 8 bis 10 Stunden Zeit, bei kupferreichen mehr als 12 Stunden; man überzeugt sich von der Beendigung der Ausfällung auf die Weise, dass man sehr verdünnte Salpetersäure nachgiesst und beobachtet, ob sich auf der jetzt in der Flüssigkeit befindlichen, kupferfreien Fläche des Platinkegels noch ein rother Anflug bildet. Die Herausnahme des mit Kupfer überzogenen Platinkegels muss mit grosser Vorsicht geschehen, da bei Unterbrechung des Stromes das Kupfer durch die in der Lösung befindliche freie Salpetersäure angegriffen werden würde. Man nimmt daher, während der Strom noch im Gange ist, den Platinkegel heraus und spült ihn mit Wasser ab; oder man entfernt, was in vielen Fällen vorzuziehen, die freie Säure durch Aufgiessen von Wasser so lange, bis die in ein unterstehendes Gefäss, am besten durch einen Heber, abfliessende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Alsdann wird der Strom unterbrochen, das Kupfer mit Alkohol gewaschen und im Luftbade bei circa 70° getrocknet. Die Gewichtszunahme des Platinkegels ergiebt den Kupfergehalt in der angewandten Substanz.

3) Einfluss fremder Metalle. Von diesen bieten gewöhnlich nur Arsenik und Antimon bemerkenswerthe Schwierigkeiten. Beide Metalle werden jedoch erst nach der vollständigen Ausfällung des Kupfers abgeschieden und geben sich durch schwarze Flecken auf dem Kupfer zu erkennen; sobald sich solche zeigen, muss daher der Process unterbrochen werden. Ist das Kupfer bereits fleckig geworden, so nimmt man den Platinkegel unter den oben erwähnten Vorsichtsmaassregeln aus dem Becherglase heraus, spült mit Alkohol ab, trocknet und glüht darauf kurze Zeit im Muffelofen; das Arsen oder Antimon verflüchtigt sich, während das Kupfer oxydirt wird. Der so behandelte Platinkegel wird in das Becherglas zurückgebracht, aber nun mit dem Kupferpol der Batterie in Verbindung gesetzt, während man einen etwas grösseren Kegel darüber hängt und mit dem Zinkpol verbindet; das Glas wird mit verdünnter Salpetersäure (1 Thl. Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1,2 und 6 Thle. Wasser) gefüllt. Das Kupfer löst sich auf und scheidet sich am anderen Mantel ab, auf welchem es gewogen wird. Das letztere Verfahren ist jedoch nur anwendbar, wenn die Mengen des Arsens und Antimons nicht zu gross sind. Ist Wismuth in dem Erze vorhanden, so scheidet sich dasselbe mit dem Kupfer ab, daher muss dessen Menge in dem Kupfer durch besonderen Versuch festgestellt werden; man löst (nach Hampe) das wismuthhaltige

Kupfer in Salpetersäure, dampft die Lösung mit einem Ueberschuss von Salzsäure bis zur Verjagung der Salpetersäure und des grössten Theils der überschüssigen Salzsäure ab und übergiesst alsdann mit einer grösseren Menge kochenden Wassers. Der Niederschlag, welcher sämmtliches Wismuth, aber auch etwas basisches Kupfersulfat enthält, wird nach wiederholter Lösung in Salzsäure und Fällung mit Wasser in Salpetersäure gelöst, aus welcher Lösung man das Wismuth durch Ammoncarbonat als Wismuthcarbonat fällt und nach dem Glühen als Wismuthoxyd wägt. Bei grösseren Mengen von Wismuth ist es vorzuziehen, das basische Wismuthchlorid durch Schmelzen mit Cyankalium zu Metall zu reduciren und letzteres zu wägen (S. 379). Meist ist der Wismuthgehalt jedoch so gering, dass er für technische Zwecke überhaupt vernachlässigt werden kann. Silber wird aus der Lösung vor der Elektrolyse durch Salzsäure entfernt; da der Silbergehalt stets durch besondere Proben ermittelt wird, so setzt man die zur Ausfällung desselben eben nothwendige Menge Salzsäure zu und vermeidet auf diese Weise einen für die Ausführung der Probe schädlichen Ueberfluss. Blei (von welchem überhaupt nur geringe Mengen in der Lösung enthalten sein können, da der grösste Theil durch die Behandlung mit Schwefelsäure abgeschieden ist) und Mangan scheiden sich am positiven Pole als Superoxyde ab. Eisen, Nickel, Kobalt und Zink werden aus saurer Lösung nicht gefällt. Nach Schweder wirkt jedoch die Gegenwart grösserer Mengen Eisen störend auf die Abscheidung des Kupfers ein, da das Ferrisulfat das Kupfer löst. Es ist daher in diesem Falle zu empfehlen, das Kupfer erst durch Schwefelwasserstoff auszufällen (s. unten) und nach Lösung des gefällten Kupfersulfids durch Salpetersäure elektrolytisch zu bestimmen. Die nach der Ausscheidung des Kupfers übrig bleibende Lösung wird meist nach der Uebersättigung mit Ammonhydroxyd noch zur Bestimmung von Nickel und Kobalt (S. 366) oder Zink (S. 348) auf elektrolytischem Wege benutzt.

b) *Bestimmung des Kupfers als Kupfersulfür.* Diese im analytischen Laboratorium gebräuchlichste Methode der Kupferbestimmung wurde bisher beim Probiren der Erze seltener benutzt, trotzdem sie bei verhältnissmässig leichter Handhabung die zuverlässigsten Resultate giebt. Das Kupfer wird aus saurer, mässig verdünnter Lösung durch einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff ausgefällt; der Niederschlag (Cu S) bleibt anfangs in der Flüssigkeit suspendirt, sinkt aber nach beendeter Ausfällung zu Boden. Die stark mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit wird auf ein geräumiges, schnell durchlassendes Filtrum gebracht, auf welchem man den Niederschlag mehrmals mit Wasser auswäscht. Während der Filtration und des Auswaschens des Niederschlages (welche Operationen nicht unterbrochen werden dürfen) muss das Filtrum sowohl wie das zur Aufnahme des Filtrats bestimmte Gefäss stets mit einer Glasplatte bedeckt bleiben, das Filtrum muss während

des Auswaschens stets möglichst gefüllt gehalten und dem Waschwasser von Zeit zu Zeit etwas Schwefelwasserstoffwasser zugefügt werden. Versäumt man diese Vorsichtsmaassregeln, so kann die Arbeit dadurch verunglücken, dass ein Theil des Kupfersulfids sich oxydirt, als Kupfersulfat durchs Filtrum geht und im schwefelwasserstoffhaltigen Filtrate wieder gefällt wird, so dass das Kupfersulfid als solches durch das Filtrum zu gehen scheint. Man kann diese unangenehme Erscheinung, welche übrigens auch mitunter bei Beobachtung der erwähnten Vorsichtsmaassregeln eintritt, sicher dadurch vermeiden, dass man die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit mit dem Niederschlage vor der Filtration 24 Stunden im bedeckten Glase stehen lässt und falls die Flüssigkeit nach dieser Zeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechen sollte, noch einige Minuten mit Schwefelwasserstoff behandelt. Auch der in der Wärme gefällte Niederschlag — die Lösung darf in diesem Falle keine Salpetersäure enthalten —, welcher aus einem Oxysulfid des Kupfers besteht, setzt sich leicht ab und lässt sich, ohne dass eine Oxydation zu befürchten wäre, filtriren und auswaschen. Sobald der Niederschlag lufttrocken geworden, wird er in einem unglasirten Porcellantiegel (das Filtrum wird für sich eingeäschert und die Asche dem Niederschlage zugefügt) mit etwas Schwefelblumen in einem Strome trocknen, reinen Wasserstoffgases geglüht; das letztere leitet man durch ein enges Porcellanrohr, welches durch den durchlöcherten Deckel des Tiegels hindurchgeht, in den Tiegel. Nach der Wägung des im Wasserstoffstrom erkalteten Tiegels wird das Glühen im Wasserstoffstrom unter jedesmaligem Zusatz von etwas Schwefelblumen so oft wiederholt, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen dasselbe Resultat ergeben; gewöhnlich tritt dies schon nach der ersten Wiederholung ein. Durch das Glühen ist das Einfach-Kupfersulfid (Cu S) in sogen. Halbschwefelkupfer (Cu_2S) verwandelt worden, welches eine gleichmässige, schwarzgraue Farbe und krystallinische Structur besitzt.

Selbstverständlich dürfen in der Lösung, aus welcher das Kupfer gefällt wird, keine andere durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle enthalten sein. Silber wird vorher durch Salzsäure, Blei durch Schwefelsäure (soweit diese Metalle nicht vorher schon beim Aufschliessen des Erzes entfernt worden sind) aus der Lösung abgeschieden. Schwierigkeiten entstehen durch die Anwesenheit von Arsen und Antimon, welche man gleichfalls durch Schwefelwasserstoff fällt. Ist nur Arsen vorhanden, so schmilzt man das Erz mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat, laugt die geschmolzene Masse mit Wasser aus und löst den arsenfreien Rückstand, welcher sämmtliches Kupfer enthält, in Salzsäure; oder man setzt zur Lösung des Erzes Weinsäure, übersättigt mit Ammonhydroxyd, fällt das Arsen durch Magnesiamischung als Ammon-Magnesiumarseniat und filtrirt dieses nach 24stündigem Stehen ab; das ammoniakalische Filtrat wird vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff wieder durch Salzsäure angesäuert. Bei Gegenwart von Arsen und Antimon übersättigt man die Lösung in einem Kolben mit Kaliumhydroxyd und einer concen-

trirten Lösung von Kaliumsulfid und lässt denselben, mit einem Kork verschlossen, 24 Stunden in mässiger Digestionswärme stehen. Alsdann kocht man noch kurze Zeit, filtrirt das Kupfersulfid ab, wäscht unter Beobachtung der oben genannten Vorsichtsmaassregeln, löst in Salpetersäure und fällt aus dieser Lösung das Kupfer durch Schwefelwasserstoff. Bei Gegenwart von Zink ist häufig das Kupfersulfid, besonders wenn es aus salpetersaurer Lösung gefällt ist, zinkhaltig. Um die Mitfällung des Zinks zu verhindern, empfiehlt es sich, der Lösung vor der Fällung durch Schwefelwasserstoff eine grössere Menge Salzsäure zuzusetzen, und nach Larsen (Fresenius, Zeitschr. für analytische Chemie XVII, 312) das gefällte Kupfersulfid zunächst vor dem Aussüssen mit Wasser mehrere Male mit Salzsäure (Vol.-Gew. = 1,05), der etwas Schwefelwasserstoffwasser beigemischt ist, auszuwaschen. Am sichersten verfährt man stets, wenn man das Kupfersulfid nach der ersten Fällung in Salpetersäure löst, mit Schwefelsäure eindampft und aus dieser Lösung das Kupfer noch einmal durch Schwefelwasserstoff fällt.

An einigen Orten wird das Kupfer statt durch Schwefelwasserstoff durch Kochen der neutralen oder schwach sauren Lösung mit Natriumhyposulfit in Form von Kupfersulfid gefällt. Die Methode bietet jedoch nicht bemerkenswerthe Vortheile; es ist der Schwefelwasserstoff-Fällung besonders dann immer der Vorzug zu geben, wenn, wie dies meistens der Fall, im Filtrate noch andere Metalle (Eisen, Nickel, Kobalt, Zink) zu bestimmen sind.

c) *Fällung des Kupfers als Kupferrhodanür.* Dieselbe ermöglicht in einigen Fällen eine bessere und leichtere Trennung des Kupfers von anderen Metallen, als durch Schwefelwasserstoff. Die zu fällende salzsaure Lösung wird ziemlich stark verdünnt, mit schwefliger Säure gesättigt, etwas erwärmt und mit einer Lösung von Kaliumrhodanid vermischt. Der entstehende weisse Niederschlag (Cu Cy S) wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit entweder auf einem gewogenen, bei 120° getrockneten Filtrum gesammelt und nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser zunächst an der Luft, später im Luftbade bei 120° getrocknet und mit dem Filtrum gewogen, oder nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser an der Luft getrocknet, zur Zerstörung des Rhodans im Tiegel geröstet und alsdann durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom in Halbschwefelkupfer verwandelt.

Bestimmung des Schwefels [1]). 1) Fresenius' Methode. (Zeitschrift für analytische Chemie XVI, 335.) 0,5 g des, bei 100° getrockneten, fein geriebenen Erzes werden in einem geräumigen Platintiegel mittelst eines trockenen, über der Lampe erwärmten Glasstabes mit 10 Theilen eines Gemisches von entwässertem Natriumcarbonat und gepulvertem, geschmolzenem Kaliumnitrat (2 : 1) innig gemischt und mit einer Schicht

[1]) Vergl. S. 410 die Untersuchung der Pyrite.

desselben Gemenges bedeckt. Den Tiegel erhitzt man über einer Spirituslampe (Gaslampen sind wegen des Schwefelgehalts des Gases zu vermeiden) bis zum vollständigen Schmelzen des Inhalts. Nach dem Erkalten wird der Tiegel in ein Becherglas gebracht, mit Wasser übergossen und letzteres zum Kochen erhitzt. Durch Einleiten von Kohlendioxyd entfernt man etwa gelöste kleine Mengen Blei. Die Lösung wird filtrirt, der Rückstand noch einmal mit einer Lösung von Natriumcarbonat gekocht und so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis in demselben keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist. Die vereinigten Lösungen werden vorsichtig mit Salzsäure sauer gemacht, in einer Porcellanschale zur Trockne abgedampft, welche Operation man nach dem Befeuchten der trocknen Masse mit etwas Salzsäure noch einmal wiederholt. Die, wenn nöthig, filtrirte Lösung wird alsdann in der Hitze durch einen Ueberschuss einer Lösung von Bariumchlorid gefällt. Das erhaltene Bariumsulfat wird geglüht und gewogen. Wenn man das geglühte Bariumsulfat mit Salzsäure befeuchtet und erhitzt, so giebt oft das Filtrat mit Bariumchlorid noch eine geringe Trübung, welche abfiltrirt, geglüht, gewogen und der Hauptmasse des Bariumsulfats zugefügt wird.

Bei Kiesabbränden wendet man eine grössere Menge (circa 1 g) an und zersetzt dieselbe durch Schmelzen mit einem Gemisch aus 4 Thln. Natriumcarbonat und 1 Thl. Salpeter.

2) Kolb's Methode. Das fein geriebene Pulver (5 bis 10 g je nach dem Gehalt an Schwefel) wird im Platintiegel mit 50 g Kupferoxyd und 5 g entwässertem Natriumcarbonat (letzteres setzt man in genau gewogener Menge zu) geschmolzen. Die erkaltete Masse wird mit Wasser gekocht, worauf man in der Lösung die Menge des noch vorhandenen Natriumcarbonats maassanalytisch bestimmt. Der Rest des Natriumcarbonats ist in Natriumsulfat verwandelt [1 Mol. $CO(ONa)_2$ = 1 At. S].

3) Bestimmung des Schwefels auf nassem Wege (nur bei bleifreien Erzen anwendbar). Das fein geriebene Pulver wird in einem Becherglase mit vorher erwärmtem Königswasser übergossen und im Sandbade bei mässiger (nicht bis zum Kochen steigender) Wärme digerirt. Ein Theil des Schwefels scheidet sich hierbei als solcher ab, während der Rest als Schwefelsäure in Lösung geht. Sobald das Erz vollständig zersetzt ist, und der Schwefel sich mit rein gelber Farbe abgeschieden hat, erhitzt man stärker, damit der Schwefel sich zusammenballe; er wird auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filtrum gesammelt und, nachdem er wiederum bei 100° getrocknet, gewogen. Ist neben dem Schwefel in Säuren unlösliche Gangart zurückgeblieben, so wird das Filtrum mit dem Inhalt in einen gewogenen Porcellantiegel gebracht und verbrannt; das Gewicht des Rückstandes bringt man in Abzug. Im Filtrat vom Schwefel wird, nachdem die Salpetersäure durch Abdampfen mit überschüssiger Salzsäure verjagt worden, die Schwefelsäure wie oben bestimmt.

In den meisten Fällen dürfte die erste Methode (Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat) vorzuziehen sein; sie führt schneller zum Ziele und liefert genauere Resultate.

Systematischer Gang der Analyse der wichtigsten Erze.

1) *Gediegenes Kupfer.* Dieses enthält 60 bis 85 Proc. metallisches Kupfer, gemischt mit Quarz. Beim Auflösen in Salpetersäure bleibt letzterer zurück; er wird nach dem Glühen gewogen. Die Lösung wird durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Schwefelkupfer nach Seite 275 behandelt. Mitunter sind in dem gediegenen Kupfer noch kleine Mengen von Quecksilber und Silber enthalten; ersteres wird durch den Gewichtsverlust bestimmt, welchen das Erz beim Glühen im Wasserstoffstrome erleidet, das Silber fällt man vor der Fällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff als Silberchlorid und wägt es als solches nach S. 321.

2) *Rothkupfererz* (Kupferoxydul). Dasselbe ist meist rein. Der Kupfergehalt wird durch Glühen im Wasserstoffstrome bestimmt.

3) *Malachit*: $CO \cdot O_2Cu, Cu(OH)_2$, *Kupferlasur*: $2CO \cdot O_2Cu, Cu(OH)_2$. Der Glühverlust ergiebt die Summe von Kohlensäure und Wasser; durch Wägen des im Wasserstoffstrom weiter erhitzten Rückstandes (wobei das Kupferoxyd zu Metall reducirt wird) erfährt man den Kupfergehalt. In einer besonderen Menge wird mittelst des Geissler'schen oder eines ähnlichen Kohlensäureapparates die Menge der Kohlensäure bestimmt. Enthält das Mineral Eisenoxyd, so ist der Kupfergehalt durch Glühen im Wasserstoffstrom nicht zu ermitteln, da auch das Eisenoxyd reducirt wird. Man löst alsdann das Pulver in Salzsäure, filtrirt den etwa ungelöst bleibenden Rückstand, dessen Menge nach dem Glühen bestimmt wird, ab, fällt das Kupfer durch Schwefelwasserstoff (S. 275) und im Filtrate, nachdem durch Abdampfen der Schwefelwasserstoff verjagt und das Eisenoxydul durch Erwärmen mit einigen Körnern Kaliumchlorats oxydirt worden, durch Ammonhydroxyd das Eisenoxyd, welches, gut ausgewaschen, geglüht und gewogen wird.

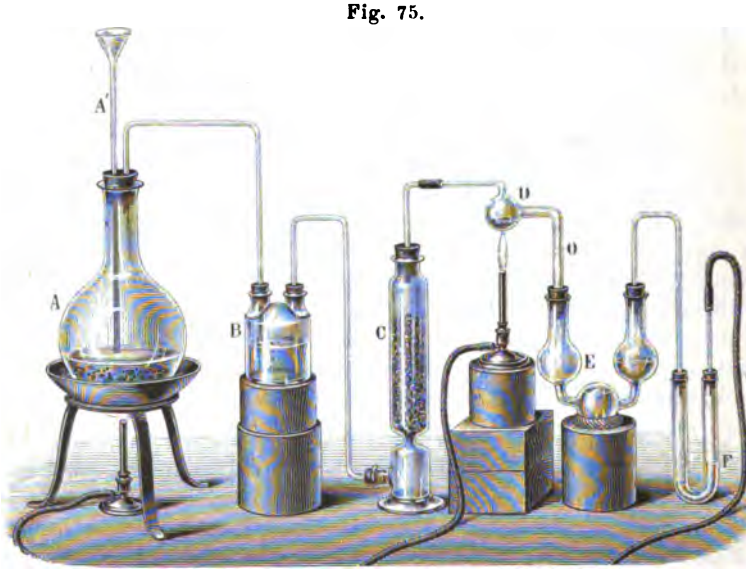
4) *Kieselmalachit, Dioptas* (Kupfersilicat). Man rührt das Pulver mit etwas Wasser in einer tiefen Schale zu einem Brei an, erhitzt zum Kochen, während etwas Salzsäure zugesetzt wird, dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Trockne ein, befeuchtet die Masse mit Salzsäure und erhitzt nach einiger Zeit mit Wasser zum Kochen. Die ausgeschiedene Kieselsäure wird abfiltrirt, ausgewaschen, nach dem Trocknen geglüht und gewogen. Im Filtrat wird das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt.

5) *Kupferglanz* (Cu_2S); *Kupferkies* ($CuFeS_2$); *Buntkupfererz* (isomorphe Mischung von Cu_2S und Fe_2S_3). Das fein geriebene Pulver wird mit erwärmtem Königswasser übergossen und bei mässiger Wärme bis zur vollständigen Zersetzung digerirt, oder man vermischt dasselbe mit einigen Krystallen Kaliumchlorats, übergiesst mit

Wasser und fügt zu der mässig erwärmten Flüssigkeit in kleinen Portionen Salzsäure. Ein Theil des Schwefels scheidet sich als solcher aus, ein anderer geht als Schwefelsäure in Lösung. Ueber Bestimmung des Schwefels und der Schwefelsäure s. S. 278. Aus dem Filtrat vom Bariumsulfat wird das überschüssig zugesetzte Barium durch Schwefelsäure in der Siedehitze ausgefällt. In der abfiltrirten Flüssigkeit wird zunächst das Kupfer durch Schwefelwasserstoff und alsdann nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs und der Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd, letzteres durch Ammonhydroxyd, gefällt. Zweckmässig ist es, den Schwefel in einer besonderen Probe, die durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat aufgeschlossen wird (nach S. 277), zu bestimmen. Ueber specielle Vorschriften zur Analyse von kupferhaltigen Kiesen und Abbränden vergl. auch Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie XVI, S. 335. Ein etwaiger Silbergehalt lässt sich nur auf trocknem Wege durch Cupellation (S. 310) bestimmen.

6) *Fahlerze* ($4\,RS + R'_2S_3$, worin R = Cu_2, Fe, Ag, Zn, R′ = As oder Sb sein kann). Die Analyse dieser mannigfaltig zusammengesetzten

Fig. 75.

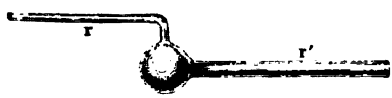


Mineralien erfolgt am besten durch Chlor[1]). Es dient hierzu der Apparat Fig. 75. Im Kolben *A* wird Chlorgas entwickelt und zwar aus einem Gemenge von 3 Thln. Kochsalz und 2 Thln. Braunstein, zu welchem man

[1]) Bei der Wichtigkeit, welche die Analyse durch Chlor gerade bei den Fahlerzen und bei einigen anderen Blei- und Antimon haltenden Verbindungen besitzt, mag es gestattet sein, hier näher auf die schöne, zuerst von Berzelius angegebene Methode einzugehen, wiewohl sonst, dem Zwecke des Buches entsprechend, die

durch das Trichterrohr *A'* ein Gemisch von 2 Thln. Schwefelsäure und 3 Thln. Wasser fliessen lässt. Es giebt diese Mischung meist schon in der Kälte, jedenfalls aber bei gelindem Erwärmen eine ruhige und gleichmässige Chlorentwickelung, von welcher zum Theil das Gelingen der ganzen Analyse abhängt. Durch die in der zweihalsigen Flasche *B* enthaltene Schwefelsäure und das im Cylinder *C* enthaltene Chlorcalcium wird das Chlorgas getrocknet und gelangt alsdann in die Kugelröhre *D*. Dieselbe (Fig. 76) besitzt zwei ungleich weite Schenkel, deren Mündungen in der Kugel sich nicht diametral gegenüberstehen. Die Substanz wird durch das weitere Rohr eingeführt und letzteres alsdann in der Mitte rechtwinklig umgebogen. *E* und *F* sind Vorlagen, welche mit verdünnter Salzsäure (1 Salzsäure : 10 Wasser, der, je nach dem Antimongehalt mehr oder weniger Weinsäure zugefügt wird) gefüllt sind; in *E* mündet das Ende des umgebogenen Theiles der Kugelröhre durch einen durchbohrten Kork. Die Verbindungen dürfen nur durch schwefelfreien Kautschukschlauch hergestellt werden, wenn man es nicht vorzieht, Kautschuk ganz zu vermeiden; selbstverständlich müssen alle Theile des Apparates luftdicht verschlossen sein. Das aus *F* entweichende Chlorgas wird behufs der Absorption in einen hohen Cylinder geleitet, welcher mit Sägespähnen, die durch starken Alkohol und etwas Aether angefeuchtet sind, oder unmittelbar durch ein längeres Rohr *G* dem Rauchfange zugeführt. Sobald der ganze Apparat mit Chlorgas gefüllt und die Flüssigkeit in den Vorlagen mit demselben gesättigt ist, erhitzt man die Kugel zunächst sehr gelinde, später stärker, doch darf die Temperatur nicht so hoch werden, dass der Inhalt der Kugel schmilzt. Schwefelchlorid, Antimonchlorid, Arsenchlorid und ein Theil des Eisenchlorids und Zinkchlorids destilliren in die Vorlagen über, während die Chloride der übrigen Metalle und zum Theil die des Eisens und Zinks in der Kugelröhre zurückbleiben. Nach Beendigung der Zersetzung treibt man die in dem umgebogenen Schenkel der Kugelröhre befindlichen Chloride mittelst einer Flamme soweit wie möglich in die Vorlage hinein, sprengt das Rohr etwa bei *O* mittelst einer scharfen Feile und verschliesst sofort die entstandene Oeffnung des unteren Theils der Röhre mit einem gut schliessenden Korke. Die so verschlossenen Vorlagen lässt man längere Zeit (24 Stunden) stehen. Nach dieser Zeit öffnet man behutsam den Kork und spült, wenn noch Chloride in dem Rohr sich vorfinden sollten, dieselben durch etwas verdünnte Salzsäure in das Gefäss, giesst den Inhalt der Vorlagen in ein Becherglas, verjagt das freie Chlor durch

Fig. 76.



rein analytischen Methoden, soweit sie nicht direct für die Zwecke der Technik verwerthet sind, nur in systematischer Kürze abgehandelt worden sind. Ausführlichere Beschreibung des Verfahrens s. Rammelsberg, quantitative Analyse, Rose-Finkener, desgl., Fresenius desgl.

Erwärmen, fällt in der Siedehitze durch Bariumchlorid die Schwefelsäure (hat sich Schwefel als solcher ausgeschieden, was übrigens selten der Fall ist, so wird derselbe vorher auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filtrum gesammelt und auf demselben nach dem Trocknen bei 100° gewogen) und im Filtrate das überschüssige Barium durch Schwefelsäure. Aus dem Filtrate werden durch Schwefelwasserstoff Arsen- und Antimonsulfid gefällt (bei Gegenwart von Arsen reducirt man zunächst durch Erwärmen mit Natriumsulfit die Arsensäure zu arseniger Säure und verjagt nach längerer Digestion die freie schweflige Säure durch einen Kohlensäurestrom); nach Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs wird filtrirt, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen und wiederum in Königswasser gelöst. Diese Lösung wird mit Weinsäure, dann mit überschüssigem Ammonhydroxyd (welches keinen Niederschlag geben darf), endlich mit Magnesiamischung versetzt. Nach eintägigem Stehen filtrirt man das gefällte Ammon-Magnesiumarseniat ab, wäscht mit einem Gemisch von 1 Thl. Ammonhydroxyd, 3 Thln. Wasser und etwas Alkohol aus, bringt den getrockneten Niederschlag auf einen Bogen Glanzpapier, löst das am Filtrum Haftende in etwas verdünnter Salpetersäure, dampft diese Lösung im Wasserbade zur Trockne ab und erhitzt den Rückstand zum schwachen Glühen; die Hauptmasse des Niederschlages wird jetzt gleichfalls in den Tiegel gebracht und unter ganz allmäliger Erwärmung, welche zuletzt bis zum starken Glühen gesteigert wird, erhitzt; das gebildete Magnesiumpyroarseniat ($Mg_2As_2O_7$) wird gewogen. War bei Anwesenheit grösserer Mengen von Antimon eine grössere Menge Weinsäure zugesetzt, so löst man das niedergefallene Ammon-Magnesiumarseniat (da dasselbe etwas Magnesiumtartrat enthalten kann) wieder in Salzsäure und fällt, unter Zusatz von etwas Magnesiamischung, noch einmal mit Ammonhydroxyd. Im Filtrat vom Arsen ist das Antimon enthalten; dasselbe wird durch Schwefelwasserstoff als Antimonsulfid gefällt und letzteres (nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs) auf einem bei 110° getrockneten und gewogenen Filtrum gesammelt, ausgewaschen, und, nachdem es erst an der Luft, dann bei 110° getrocknet, gewogen. Von dem Niederschlage bringt man soviel als man loslösen kann in eine gewogene Kugelröhre (Fig. 76 a. S. 281) mit kürzeren Schenkeln), wägt das Herausgenommene und erhitzt längere Zeit gelinde zur Verjagung des freien Schwefels, während ein Strom trocknen Kohlendioxyds durch die Röhre geleitet wird. Das zurückbleibende ist sogen. Dreifach-Schwefelantimon, dessen Menge auf die ganze Menge des Niederschlags berechnet wird.

Während der Untersuchung der Flüssigkeit in den Vorlagen hat man die Chloride in der Kugelröhre in heisser Salzsäure gelöst, wobei nach dem Verdünnen mit Wasser Silberchlorid, welches nach Seite 321 bestimmt wird, zurückbleibt; das Kupfer wird durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das nach dieser Fällung erhaltene eisenhaltige Filtrat vermischt man mit der nach der Abscheidung der Schwefelsäure, des Antimons und

Arsens übrig bleibenden, Eisen und Zink enthaltenden Lösung aus den Vorlagen, fällt beide Metalle nach der Uebersättigung mit Ammonhydroxyd durch Schwefelammonium, lässt den Niederschlag gut absetzen, filtrirt unter Beobachtung der bei der Filtration des Kupfersulfids beschriebenen Vorsichtsmaassregeln (dem Waschwasser wird etwas Schwefelammon zugesetzt) löst den ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure und oxydirt nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs das Eisen durch Erwärmen mit etwas Kaliumchlorat. Ist nur Eisen vorhanden, so fällt man mit Ammonhydroxyd Eisenhydroxyd, wäscht mit kochendem Wasser gut aus und verwandelt den getrockneten Niederschlag durch starkes Glühen in Eisenoxyd. Bei Gegenwart von Zink trennt und bestimmt man Eisen und Zink nach Seite 338.

7) Bournonit, $PbCuSbS_3$, s. S. 300.

Betrieb. Bestimmung des Kupfers und des Schwefels siehe bei „Rohstoff".

Systematischer Gang der Analyse der wichtigsten Hüttenproducte.

1) *Kupferstein* (Concentrationsstein, Dünnstein), meist Kupfer, Eisen und Schwefel enthaltend. Der Gang der Analyse ist gleich dem beim Kupferkiese (Seite 279). Bei nickel- und kobalthaltigen Kupfersteinen erfolgt die Trennung und Bestimmung von Eisen, Nickel und Kobalt nach Seite 361. Enthält der Kupferstein geringe Mengen Blei, so scheidet man dasselbe vor der Fällung des Kupfers als Bleisulfat nach Seite 296 aus; bei Anwesenheit grösserer Mengen Blei muss die Analyse, sobald wenigstens gleichzeitig der Schwefel bestimmt werden soll, durch Chlor (S. 280) erfolgen. In der Kugelröhre bleiben Bleichlorid, Kupferchlorid und Eisenchlorid zurück, welche in kochender Salzsäure gelöst werden; das Blei scheidet man durch Schwefelsäure, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff aus. Bei Anwesenheit kleiner Mengen von Zink und Mangan wird die das Eisen als Oxyd enthaltende, etwas verdünnte Lösung mit Natriumcarbonat bis zur Dunkelroth-Färbung neutralisirt und mit Natriumacetat in ziemlich bedeutender Menge versetzt. Beim Kochen schlägt sich basisches Ferriacetat nieder, welches durch ein grosses Filtrum abfiltrirt, mit kochendem Wasser (da in der Kälte sich kleine Mengen von dem Niederschlage wieder auflösen, so muss das Auswaschen schnell erfolgen) ausgewaschen und wieder in Salzsäure gelöst wird. Aus der Lösung fällt man das Eisenoxyd durch Ammonhydroxyd. Die das Zink und Mangan enthaltende Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff, welches jedoch nicht länger, als zur vollständigen Fällung des Zinks nothwendig ist, durch die Flüssigkeit geleitet wird, gesättigt. Das gefällte Zinksulfid behandelt man nach S. 347. Aus dem übrigbleibenden Filtrat wird nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs durch Natriumcarbonat in der Siede-

hitze Mangancarbonat gefällt, welches man durch Glühen in Mn_3O_4 verwandelt und als solches wägt.

2) *Ofensauen* (nach Rammelsberg). Diese bei der Kupferroharbeit sich bildenden Producte von äusserst complicirter Zusammensetzung (sie enthalten Eisen, Kupfer, Nickel, Kobalt, Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff, Molybdän und Vanadium) werden am besten, wie die Fahlerze, durch Chlor in der Kugelröhre (S. 280) zersetzt. Wegen der energischen Einwirkung des Chlors müssen der Chlorstrom und die Erhitzung sehr sorgfältig regulirt werden. In die Vorlagen (welche verdünnte Salzsäure enthalten) destilliren die Chloride des Schwefels, Phosphors, Molybdäns und Vanadiums, sowie ein Theil des Eisenchlorids, während die Chloride von Kupfer, Nickel, Kobalt und der grösste Theil des Eisenchlorids, mit Kohle gemengt, in der Kugelröhre zurückbleiben. Letztere werden in verdünnter Salzsäure gelöst und von der Kohle, welche auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, gewogen und durch Verbrennen (am besten im Sauerstoffstrom, wie bei der Elementaranalyse organischer Verbindungen) auf ihre Reinheit geprüft wird, durch Filtration getrennt. Das Kupfer fällt man durch Schwefelwasserstoff (S. 275). Zur Fällung des Eisens im Filtrat vom Kupfersulfid wird der Schwefelwasserstoff verjagt, das Eisenoxydul durch Erwärmen mit etwas Kaliumchlorat zu Eisenoxyd oxydirt, die Flüssigkeit durch Zusatz von Natriumcarbonat möglichst neutral gemacht und mit Bariumcarbonat versetzt (dieses wird frisch dargestellt durch Vermischen von etwas überschüssigem Bariumchlorid mit Ammoncarbonat und Abfiltriren des Niederschlags). Der Niederschlag, welcher sämmtliches Eisenoxyd nebst überschüssigem Bariumcarbonat enthält, wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und in Salzsäure gelöst. Aus der Lösung wird Barium durch Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat mit der das Eisen enthaltenden Lösung aus den Vorlagen (s. u.) vereinigt. Ueber die Bestimmung des Nickels und Kobalts sowie andere Trennungsmethoden des Eisens vom Nickel und Kobalt s. S. 361 u. 364. Aus der Flüssigkeit in den Vorlagen wird, nachdem das aufgelöste Chlor durch längeres Erwärmen verjagt worden, Molybdän (am besten in der Wärme) durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Molybdän fällt nur langsam und unvollständig, so dass die Flüssigkeit wiederholt bis zur vollständigen Fällung mit Schwefelwasserstoff behandelt werden muss. Das niedergefallene Molybdänsulfid wird auf einem bei 120° getrockneten und gewogenen Filtrum gesammelt und gewogen; ein möglichst grosser Theil desselben (dessen Menge dadurch bestimmt wird, dass man das Filtrum mit dem zurückgebliebenen Inhalt noch einmal bei 120° trocknet und wägt) wird in einem gewogenen Porcellantiegel im Wasserstoffstrom so lange geglüht, bis zwei auf einander folgende Wägungen dasselbe Gewicht ergeben; es hat sich alsdann in sogen. Zweifach-Schwefelmolybdän, MoS_2, verwandelt, dessen Menge man auf die ganze Menge des Niederschlags berechnet. Das Filtrat wird

mit Ammonhydroxyd übersättigt und mit Schwefelammon längere Zeit digerirt; es scheidet sich schwarzes Eisensulfid ab, während das Vanadium als Sulfosalz gelöst bleibt. Das Eisensulfid wird abfiltrirt, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser unter möglichstem Abschluss der Luft ausgewaschen und in Salzsäure gelöst. Die nach der Verjagung des Schwefelwasserstoffs durch Erwärmen mit etwas Kaliumchlorat oxydirte Lösung wird mit der das Eisen aus der Kugelröhre enthaltenden Lösung vereinigt und durch Ammonhydroxyd gefällt; das ammoniakalische Filtrat prüft man durch Zusatz von einigen Tropfen Schwefelammonium auf einen etwaigen Gehalt an kleinen Mengen von Nickel und Kobalt, welche, in Königswasser gelöst, für sich bestimmt werden. Die vanadiumhaltige Flüssigkeit wird mit Salzsäure übersättigt, auf ein kleines Volumen, zuletzt in einem geräumigen Porcellantiegel zur vollständigen Trockne eingedampft; den Rückstand glüht man zur Verflüchtigung der Ammonsalze und des Schwefels und schmilzt ihn mit der dreifachen Menge Kaliumnitrat. Die Masse wird in Wasser gelöst, mit Salpetersäure genau neutralisirt und mit Ammonchlorid in der Wärme gesättigt; nach längerem Stehen scheidet sich vanadinsaures Ammon aus, welches zuerst mit einer gesättigten Lösung von Ammonchlorid, dann mit Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocknen durch vorsichtiges allmäliges Erhitzen (das Filtrum äschert man für sich ein und fügt die Asche der übrigen Masse zu) in Vanadinsäure verwandelt und als solche gewogen wird.

Bei Abwesenheit von Vanadium behandelt man die Eisen und Molybdän enthaltende Flüssigkeit sogleich mit Ammonhydroxyd und Schwefelammonium. Das sich ausscheidende Eisensulfid wird wie oben behandelt; die das Molybdän als Sulfosalz enthaltende Flüssigkeit wird mit Salzsäure übersättigt, wodurch man sämmtliches Molybdän als Molybdänsulfid (MoS_3) fällt, dessen weitere Behandlung oben erwähnt ist.

Schwefel und Phosphor werden am besten in besonderen Mengen bestimmt. Die Bestimmung des Schwefels erfolgt in bekannter Weise durch Auflösen der Substanz in erwärmtem Königswasser oder in Kaliumchlorat und Salzsäure und Fällung mittelst Bariumchlorid. Grössere Schwierigkeiten macht die Bestimmung des Phosphors: man löst das Pulver in Königswasser, übersättigt die Lösung mit Natriumcarbonat, dampft zur Trockne ein und schmilzt die trockne Masse in einem geräumigen Platintiegel mit noch etwas entwässertem Natriumcarbonat und Kaliumnitrat (ersteres muss in bedeutendem Ueberschuss vorhanden sein, da sonst der Tiegel angegriffen wird). Beim Auslaugen der Masse lösen sich in Wasser die Alkalisalze der Schwefelsäure, Phosphorsäure, Molybdän- und Vanadinsäure, während die Oxyde der übrigen Metalle zurückbleiben und abfiltrirt werden. Die Lösung wird mit überschüssigem Schwefelammonium einige Zeit in mässiger Wärme digerirt und dann mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Es fällt Molybdänsulfid nieder, welches man abfiltrirt; aus der ammoniakalisch gemachten Lösung

wird die Phosphorsäure in bekannter Weise durch Magnesiamischung gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

3) *Kupferschlacken.* Dieselben enthalten Kieselsäure, kleine Mengen von Kupferoxydul (nur die Garschlacken enthalten beträchtliche Mengen Kupfer), Eisenoxydul, Thonerde, Kalk, Magnesia, ausserdem oft kleine Mengen Zink, Blei, Mangan und Schwefel; die Garschlacken enthalten ausserdem noch Nickel und Kobalt. Für die Aufschliessung der Kupferschlacken gelten die allgemeinen zur Aufschliessung der Silicate angewandten Regeln; das feine Pulver wird entweder mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, den man unter gleichzeitiger Zufügung von Salzsäure zum Kochen erhitzt, oder falls die Zersetzung durch Salzsäure nur schwierig vor sich geht, im Platintiegel mit der vierfachen Menge entwässerten Natriumcarbonats schmilzt und die Schmelze alsdann mit Wasser und Salzsäure zersetzt (siehe Eisenschlacken). In beiden Fällen wird die Lösung zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet und nach etwa einstündigem Stehen zum Kochen erhitzt; die Kieselsäure wird abfiltrirt. Aus dem Filtrat fällt man durch Schwefelwasserstoff Blei und Kupfer, oxydirt die gefällten Schwefelmetalle durch Salpetersäure, scheidet das Blei als Bleisulfat ab (S. 296) und fällt das Kupfer durch Schwefelwasserstoff (S. 275). Die nach der Abscheidung des Bleies und Kupfers in der Lösung enthaltenen Metalle (Eisen, Aluminium, Mangan, Calcium und Magnesium) werden, nachdem das Eisen in Oxyd übergeführt worden, nach einer der bei der Analyse der Eisenschlacken angegebenen Methoden getrennt. Besondere Schwierigkeiten verursacht die Analyse bei Gegenwart von Zink und Nickel, besonders wenn gleichzeitig Mangan vorhanden ist. Nach der Fällung des Bleies und Kupfers scheidet man alsdann Eisen durch Natriumcarbonat und -acetat (S. 283) aus, fällt aus dem Filtrate Zink, Nickel und Mangan durch Schwefelammon, wäscht den Niederschlag mit schwefelammonhaltigem Wasser, möglichst unter Luftabschluss, aus (bleiben kleine Mengen Nickel gelöst, so scheidet man dieselben dadurch ab, dass man die Lösung bis zur schwach sauren Reaction mit Essigsäure versetzt und einige Zeit in mässiger Wärme stehen lässt) und behandelt den Niederschlag mit Salzsäure. Nickelsulfid bleibt ungelöst; es wird in Königswasser gelöst, aus der Lösung fällt man (bei grösseren Mengen muss auch das in derselben enthaltene Kobalt bestimmt werden) das Nickel in Siedehitze durch Kaliumhydroxyd (S. 361 ff.). Zink und Mangan lösen sich und werden nach Seite 347 getrennt und bestimmt.

Kleine Mengen Schwefel werden in einer besonderen Probe durch Auflösen in Königswasser oder Schmelzen des Pulvers mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat nach der Abscheidung der Kieselsäure, durch Fällung der gebildeten Schwefelsäure mittelst Bariumchlorid bestimmt.

4) *Kupferglimmer.* Dieser ist eine wesentlich aus den Oxyden des Antimons, Kupfers und Nickels bestehende Verbindung, die sich

im Schwarzkupfer vorfindet, welches aus Antimon und Nickel enthaltenden Erzen dargestellt worden; sie bleibt in goldgelben Blättchen zurück, wenn das Kupfer in Salpetersäure gelöst wird. Man löst eine gewogene Menge in Königswasser und fällt aus der stark verdünnten Lösung Kupfer und Antimon durch Schwefelwasserstoff. Die gefällten Schwefelmetalle werden nach dem Auswaschen mit einer überschüssigen concentrirten Lösung von Kaliumsulfid längere Zeit in einem verschlossenen Kolben, unter häufigem Umschütteln, bei mässiger Wärme behandelt, zuletzt nach Abnahme des Korks kurze Zeit zum Sieden erhitzt, wodurch das Antimonsulfid gelöst wird, während das Kupfersulfid zurückbleibt. Das letztere wird im Wasserstoffstrom geglüht und als Halbschwefelkupfer nach S. 275 gewogen. Kleine Mengen Blei bleiben beim Kupfersulfid und werden auf die Weise gefunden, dass man das gewogene Kupfersulfid mit Salpetersäure oxydirt, die Lösung zur Vertreibung der Salpetersäure mit Schwefelsäure abdampft und das Bleisulfat auf einem bei 120° getrockneten und gewogenen Filtrum sammelt (S. 296). Die Lösung des Antimons wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und zur Vertreibung des frei werdenden Schwefelwasserstoffs längere Zeit digerirt. Das Antimonsulfid behandelt man nach Seite 282 Aus der nach Abscheidung des Kupfers und Antimons übrig bleibenden Flüssigkeit wird, nachdem der Schwefelwasserstoff durch Abdampfen vertrieben worden, in der Siedehitze durch Kaliumhydroxyd Nickelhydroxyd gefällt, welches man nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen glüht und als Nickeloxyd wägt.

Die Menge des Sauerstoffs ergiebt sich aus dem Gewichtsverlust, welchen ein Theil der Substanz durch starkes Glühen im Wasserstoffstrom bis zu constantem Gewicht erleidet.

5) *Schwarzkupfer.* Häufige Bestandtheile desselben neben dem Kupfer sind: Eisen, Blei, Nickel und Schwefel; daneben finden sich, meist jedoch nur in kleinen Mengen, Antimon, Arsen, Silber, Zink, Wismuth und Kobalt. Das Silber kann nur durch Cupellation (S. 310) bestimmt werden; seine Menge ist meist so gering, dass es im Gange der Analyse vernachlässigt werden kann. Der Schwefelgehalt wird in besonderer Menge durch Auflösen in Königswasser und Fällen der gebildeten Schwefelsäure durch Bariumchlorid ermittelt.

Zur Bestimmung der Metalle löst man eine grössere Menge (je nach der Menge der Verunreinigungen und dem Zwecke der Untersuchung werden mindestens 5 bis 10 g, zur genaueren Bestimmung des Wismuths und anderer Stoffe, welche nur in kleinen Mengen vorhanden sind, bedeutend grössere Massen in Arbeit genommen) in Salpetersäure. Sämmtliche Metalle gehen in Lösung; zurück bleibt ein weisser Rückstand, welcher die grösste Menge des Antimons, ausserdem Arsen und kleinere Mengen von Blei und Kupfer enthalten kann. Man digerirt denselben mit concentrirter Lösung von Kaliumsulfid, welche das Arsen und Antimon

zu Sulfosalzen löst, während Kupfersulfid und Bleisulfid zurückbleiben. Die letzteren werden durch Salpetersäure oxydirt und der Hauptlösung zugefügt. Aus dieser fällt man durch starkes Eindampfen mit Schwefelsäure (um die Salpetersäure zu verjagen) und nachheriges Verdünnen mit Wasser, dem man etwas Alkohol zugesetzt hat, das Blei als Bleisulfat (Seite 296) und alsdann durch Schwefelwasserstoff Kupfer und Wismuth als Sulfide, welche in Salpetersäure gelöst und nach Seite 274 getrennt werden. Bei Gegenwart von Arsen werden die Sulfide vorher mit derjenigen Kaliumsulfidlösung digerirt, welche zur Extraction des bei der Lösung des Schwarzkupfers in Salpetersäure gebliebenen Rückstandes gedient hatte; aus der Lösung der Sulfosalze werden durch verdünnte Schwefelsäure Arsensulfid und Antimonsulfid gefällt, welche man nach Seite 282 weiter behandelt. Es bleibt nun noch die Flüssigkeit übrig, welche das Eisen, Nickel, Kobalt und Zink enthält. Dieselbe wird zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs eingedampft, mit einigen Körnchen Kaliumchlorat zur Oxydation des Eisenoxyduls erhitzt, mit Natriumcarbonat bis zur Dunkelrothfärbung oder der Bildung einer geringen Trübung (die Flüssigkeit muss von gelöstem Eisenoxyd noch stark gefärbt sein) versetzt und mit Natriumacetat zum Kochen erhitzt; es fällt basisches Ferriacetat nieder, welches mit kochendem Wasser gewaschen, in Salzsäure gelöst wird, worauf man aus der Lösung durch Ammonhydroxyd das Eisen als Eisenhydroxyd fällt. Ueber die Trennung des Zinks vom Nickel und Kobalt siehe S. 364 und 370, die Trennung des Nickels und Kobalts S. 364. Da Nickel, Zink und Kobalt meist nur in geringen Mengen vorhanden sind und die scharfe Trennung dieser Metalle von einander nicht ohne Schwierigkeiten ist, so begnügt man sich häufig damit, alle drei Metalle zusammen durch Natriumcarbonat (in der Siedehitze) zu fällen, die Carbonate durch Glühen in Oxyde zu verwandeln, letztere zu wägen und die Anwesenheit jedes einzelnen der Metalle qualitativ festzustellen.

Grosse Erleichterung gewährt bei der Analyse des Schwarzkupfers die elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus saurer Lösung; mit dem Kupfer wird nur noch Wismuth gefällt (vergl. S. 274). Ueber die Vorsichtsmaassregeln, welche die Anwesenheit von Antimon und Arsen nothwendig macht, s. S. 274. Blei scheidet sich am positiven Pole als Bleisuperoxyd ab und wird bei kleineren Mengen als solches gewogen, bei grösseren Mengen von der Platinspirale mit Hülfe von schwefliger Säure losgelöst und als Bleisulfat (S. 296) gewogen.

Erzeugniss. *Uebersicht.* Das Kupfer kann enthalten: Silber, Kobalt, Nickel, Schwefel, Blei, Wismuth, Eisen, Zinn, Antimon und Arsen. Von diesen Stoffen sind die meisten jedoch nach Hampe nicht als Metalle vorhanden, sondern in Form von Arseniaten und Antimoniaten. Ausserdem bildet häufig Kupferoxydul einen die Eigenschaften des Kupfers wesentlich beeinträchtigenden Bestandtheil. Die qualitativen Proben auf

derartige Verunreinigungen sind, da die meisten dieser Stoffe nur in sehr geringen Mengen vorhanden sind, ziemlich umständlich und meist insofern zwecklos, als aus dem qualitativen Nachweise des einen oder anderen dieser Stoffe wesentliche Schlüsse auf die Qualität des Kupfers sich kaum herleiten lassen; dieselben sind nur von Gewicht, wenn zugleich die Menge jeder einzelnen dieser Verunreinigungen bekannt ist. Wo es sich daher um die chemische Prüfung von Kupfer handelt, ist einzig und allein die freilich sehr zeitraubende und schwierige vollständige quantitative Analyse geboten (s. u.).

1) *Cementkupfer.* Die Analyse desselben bietet Schwierigkeiten, da die verschieden grossen Partikelchen nicht immer gleiche Zusammensetzung haben und daher die Entnahme einer richtigen Durchschnittsprobe erschwert wird. Fresenius (Zeitschrift für analytische Chemie XV, 63) trennt für diesen Zweck ein grösseres gewogenes Quantum durch Siebe in drei verschiedene Sorten, feines, mittleres und grobes Pulver, nimmt von jeder dieser Sorten den zehnten Theil, bestimmt hierin das Kupfer und berechnet aus den so gefundenen Mengen den Durchnittsgehalt. In Freiberg wird der Kupfergehalt im Cementkupfer elektrolytisch bestimmt.

2) *Garkupfer und raffinirte Kupfer.* Das metallische Kupfer enthält dieselben Bestandtheile, wie das Schwarzkupfer, nur in bedeutend geringerer Menge. Da die Anwesenheit selbst geringer Mengen von anderen Metallen die Eigenschaften des Kupfers wesentlich beeinflusst, so ist eine sorgfältige Untersuchung desselben oft von grosser Wichtigkeit, aber auch mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft. Ausserdem enthält das Garkupfer Sauerstoff, welcher mit einem Theile des Kupfers zu Kupferoxydul, aber auch mit anderen Metallen in Verbindung gebracht werden muss und dessen Bestimmung von Wichtigkeit ist. Ueber die Analyse des metallischen Kupfers siehe: Abel und Field, Dingl. pol. J. CLXXIII, 354; Reischauer, Dingl. pol. J. CLXXIII, 195. Besonders aber hat Hampe die Methoden zur Bestimmung sämmtlicher Bestandtheile im Kupfer zum Gegenstande eines eingehenden Studiums gemacht und den Gang der Analyse mit sämmtlichen Details beschrieben; die Arbeit, welche eine auszügliche Wiedergabe kaum zulässt, befindet sich in der Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate XXVII, 205, auch in Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie XIII, 179.

Kupferlegirungen. 1) *Kupfer und Zink.* (S. auch S. 352). Man löst die Legirung in Salpetersäure, fällt das Kupfer durch Schwefelwasserstoff (S. 275), das Zink aus dem siedenden Filtrat durch Natriumcarbonat (S. 345). Ueber die bei der Trennung des Kupfers vom Zink zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln s. S. 277.

2) *Kupfer und Nickel* s. S. 369; *Kupfer, Zink und Nickel* s. S. 370.

3) *Kupfer und Zinn.* Die Legirung wird in einer tiefen, geräumigen, mit einer Glasplatte bedeckten Schale mit verdünnter chlorfreier Salpetersäure (Vol.-Gew. 1,2) behandelt. Nach vollständiger Zersetzung dampft man im Wasserbade zur Trockne ein, befeuchtet die Masse noch einmal mit Salpetersäure und dampft wiederum im Wasserbade zur Trockne ein. Der vollständig trockene Rückstand wird mit Salpetersäure befeuchtet und nach kurzer Digestion mit Wasser bis zum Sieden des letzteren erhitzt. Es löst sich Kupfernitrat, während Zinnsäure zurückbleibt, welche abfiltrirt, ausgewaschen und nach dem Trocknen geglüht wird. Das Kupfer wird aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und als Halbschwefelkupfer gewogen, S. 275. Die Zinnsäure enthält häufig kleine Mengen Kupfer und ist auf ihre Reinheit zu prüfen.

Busse (Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie Bd. XVII, 60) empfiehlt, um eine kupferfreie Zinnsäure zu erhalten, folgendes Verfahren: Man zersetzt die Legirung durch ein Gemenge von 6 ccm concentrirter Salpetersäure und 3 ccm Wasser, erhitzt, nachdem die Einwirkung vorüber, einige Zeit, verdünnt mit 50 ccm siedenden Wassers (die Anwendung des siedenden Wassers bezweckt ein Dichterwerden und rascheres Absetzen der Zinnsäure), lässt absetzen und filtrirt die ausgeschiedene Zinnsäure ab.

4) *Kupfer, Zinn, Zink, Blei.* Die Abscheidung des Zinns erfolgt wie in 3); die filtrirte Lösung wird mit Schwefelsäure bis zum Entweichen schwefelsaurer Dämpfe abgedampft, alsdann mit Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt worden, verdünnt; es scheidet sich Bleisulfat aus, welches nach S. 296 bestimmt wird. Kupfer und Zink in der Lösung werden wie in 1) behandelt.

5) *Kupfer und Silber.* Aus der Lösung in Salpetersäure wird das Silber durch Salzsäure (S. 321), das Kupfer durch Schwefelwasserstoff (S. 275) gefällt.

6) *Kupfer und Gold; Kupfer, Silber und Gold* (s. Gold).

7) *Phosphorkupfer; Phosphorbronze.* Die Masse wird in erwärmtem Königswasser gelöst. Aus der Lösung werden Kupfer (und Zinn) nach Vertreibung des Chlors durch Schwefelwasserstoff und im Filtrate die Phosphorsäure nach Uebersättigung mit Ammonhydroxyd durch Magnesiamischung gefällt. Ist Zinn vorhanden, so schüttet man die Schwefelmetalle in eine geräumige Porcellanschale, verbrennt das Filtrum zu Asche, fügt die Asche hinzu, oxydirt mit Salpetersäure und trennt alsdann Zinn und Kupfer (s. o.). Die geglühte Zinnsäure wird nach Zusatz von etwas Ammoncarbonat, um die letzten Reste der Schwefelsäure zu entfernen, noch einmal geglüht.

4) Blei.

Uebersicht. Das wichtigste zur Verarbeitung auf Blei gelangende Erz ist der Bleiglanz; die anderen in der Natur meist mit dem Bleiglanze zusammenvorkommenden Verbindungen kommen wenig in Betracht. Da jedoch der Bleiglanz selten rein ist, sondern mit anderen Schwefelmetallen in wechselnder Menge gemischt verarbeitet wird, so ist auch die Verhüttung desselben selten auf die Gewinnung des Bleies beschränkt. Ein gewöhnlicher, wohl nie fehlender Begleiter des Bleiglanzes ist das Silber, aber auch Kupfer, Arsen, Antimon und Zink kommen häufig mit dem Bleiglanz zusammen vor, so dass die Gewinnung des Bleies fast stets mit der des Silbers, häufig auch mit der des Kupfers, Zinks und Arsens vereinigt ist. Die Untersuchung der Erze sowohl wie der Hüttenproducte erstreckt sich daher nicht nur auf den Bleigehalt, sondern es werden auch das Silber, je nach der Natur der Erze, auch das Kupfer, Zink und Arsen bestimmt. Der Silbergehalt ist meist so gering, dass er sich (hauptsächlich wohl wegen der Löslichkeit des Silberchlorids in einer Lösung von Bleichlorid) auf nassem Wege nur schwierig nachweisen lässt. Die Methoden, nach welchen man die das Blei begleitenden Metalle bestimmt, werden bei diesen besprochen. Ueber das Verfahren bei der gleichzeitigen Bestimmung sämmtlicher technisch nutzbarer Metalle vergleiche: Anhang S. 397. Schwefelbestimmungen werden beim Bleiglanze und den Hüttenproducten seltener ausgeführt; die Zwischenproducte (Bleistein, Werkblei, Glätte, Schlacken) prüft man regelmässig auf ihren Gehalt an Blei, Silber und Kupfer. Das Erzeugniss, Blei, wird in Folge der neueren Fabrikationsmethoden jetzt in besonderer Reinheit geliefert, welche man, da sie für viele Verwendungen, welche das Blei findet, verlangt wird, durch regelmässige, mit grosser Sorgfalt ausgeführte analytische Untersuchungen controlirt.

Die Bestimmung des Bleies für technische Zwecke ist stets mit Schwierigkeiten verknüpft; es fehlt bislang noch eine allen Anforderungen der Technik entsprechende, allgemein anwendbare Methode, durch welche der genaue Bleigehalt sich in kurzer Zeit ermitteln liesse. Fast überall sind noch die alten, wenig modificirten Proben auf trocknem Wege im Gebrauch, welche in der Hand eines geschickten Probirers wohl übereinstimmende Resultate, jedoch nicht den wirklichen Bleigehalt ergeben. Da jedoch diese Proben im Kleinen die Processe, welchen das Erz behufs Gewinnung des Metalls unterworfen werden soll, nachahmen (und somit die Eigenschaften des gewonnenen Bleies und die Wirksamkeit der Zuschläge auf das Erz beim Schmelzen mitunter für die Praxis nicht unwichtige Schlüsse gestatten), da sie ferner mit geringen Kosten und in wenig Zeit auszuführen sind, so werden sie, trotz ihrer Ungenauig-

keit, den langwierigeren Proben auf nassem Wege vorgezogen; nach den Resultaten der trocknen Proben wird der Werth des Erzes bestimmt. Besonders ungenau, sogar vollständig unbrauchbar werden die Proben auf trocknem Wege, wenn in den Erzen auch andere Metalle in beträchtlicher Menge enthalten sind. In neuerer Zeit, in welcher man grössere Anforderungen an die Genauigkeit der Proberesultate stellt, ist hier ein bedeutender Fortschritt durch die Vereinigung des nassen und trocknen Weges, durch die Schwefelsäureprobe, erzielt. Dieselbe gewährt ausserdem den Vortheil dass nach Abscheidung des Bleies aus der Substanz auf nassem Wege in ein und derselben Menge Probesubstanz alsdann noch das Kupfer und event. auch die übrigen Metalle bestimmt werden können. Die Schwefelsäureprobe wird jetzt meist zur Bestimmung des Bleigehaltes in den Erzen angewandt, während die Hüttenproducte, Schlacken u. a., meist auf trocknem Wege allein probirt werden.

Maassanalytische Methoden sind bisher fast gar nicht in Aufnahme gekommen. Es hat dies zunächst in den Schwierigkeiten seinen Grund, mit welchen die Aufschliessung der geschwefelten Bleierze, die Ueberführung des Bleies in eine zur maassanalytischen Bestimmung geeignete Form, verknüpft ist; dazu kommt, dass die vorgeschlagenen maassanalytischen Methoden meist nur einer beschränkten Anwendung fähig sind, indem sie die Abwesenheit vieler mit dem Blei gewöhnlich zusammen vorkommender Metalle voraussetzen, durch deren vorhergehende Abscheidung das Verfahren zu umständlich wird. Wo daher grössere Genauigkeit verlangt wird, muss das Blei auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt werden.

Die Versuche, das Blei auf elektrolytischem Wege aus seinen Lösungen abzuscheiden und der Menge nach zu bestimmen, scheinen bisher noch nicht zu einem befriedigenden Abschlusse gelangt zu sein, trotzdem schon lange bekannt ist, dass das Metall aus saurer Lösung sich am positiven Pole als Bleisuperoxyd leicht und vollständig (falls die Lösung nicht zu grosse Mengen Blei enthält) absetzt. Das ausgeschiedene Bleisuperoxyd ist jedoch stets wasserhaltig und daher nicht als solches zu wägen. Nichtsdestoweniger darf man hoffen, dass es gelingen wird, die elektrolytische Methode, deren man sich bei der Bestimmung des Kupfers, Nickels und Kobalts mit so glücklichem Erfolge bedient hat, auch für die Bestimmung des Bleies, wenn auch in beschränktem Maasse, verwendbar zu machen.

Rohstoff (Bleierze). Bestimmung des Bleies. *Proben auf trockenem Wege*[1]). Uebersicht. Jenachdem man es mit schwefelfreien Bleiverbindungen (oxydirte Bleierze, Bleischlacken u. s. w.) oder geschwefelten zu thun hat, wendet man verschiedene Methoden an, welche bei geschwefelten Erzen wieder je nach der Natur der Gemeng-

[1]) Die Schwefelsäureprobe mit inbegriffen.

theile variiren. Aus der grossen Zahl der in der Praxis zur Anwendung gelangten Methoden mögen nur die folgenden, besonders auf deutschen Hüttenwerken benutzten besprochen werden. Näheres und Ausführlicheres siehe in Kerl's Probirkunst 1866, S. 146 ff., und Percy, Metallurgie Bd. III, deutsche Bearbeitung von Rammelsberg, Seite 63; Balling, Probirkunde 1879.

1) Probe für schwefelfreie Bleierze (und Hüttenproducte). Ca. 5 g werden mit der drei- bis vierfachen Menge schwarzen Flusses oder eines Gemenges aus Potasche und Mehl in einer Bleitute oder einem hohen Bleischerben gemischt und mit einer Schicht Kochsalz überdeckt. Die Tiegel werden in einem Muffelofen erst gelinde und dann stärker bis zum vollständigen Fluss der Masse erhitzt; je nach der schwereren oder leichteren Schmelzbarkeit des Gemenges richtet sich die Zeit des Erhitzens.

Enthält die Probesubstanz kleine Mengen Schwefel oder Arsen, so werden noch 5 bis 10 Proc. Eisen in Gestalt von Draht oder Stiften zugesetzt. Auf jeden Fall muss man die Schlacke in dünnflüssigen Zustand bringen, damit sich die einzelnen kleinen Bleikügelchen zu einer einzigen grösseren Kugel vereinigen können. Ist das erhaltene Bleikorn spröde, so enthält es Antimon, von welchem es zum Theil wenigstens durch nochmaliges Umschmelzen mit Potasche befreit werden kann.

2) Proben für geschwefelte Erze, welche arm an anderen Schwefelmetallen sind. Bei den am häufigsten angewandten Proben wird das Erz mit schwarzem Fluss und Eisen verschmolzen. Hinsichtlich der Ausführung unterscheiden sich die verschiedenen Methoden, abgesehen von weniger bedeutenden Modificationen, durch die Art und Weise, in der das Eisen zur Verwendung gelangt.

a) *Probe in thönernen Tiegeln* (u. a. in Freiberg üblich). 3,75 g (1 Freiberger Probircentner) werden auf den Boden der Probirtute (S. 255) gebracht; auf die Erzprobe legt man ein Stückchen starken Eisendraht (ca. 6 bis 9 mm lang und 4 bis 5 mm stark) und schichtenweise 11 bis 12 g schwarzen Fluss (oder ein Gemenge aus 5 Thln. Pottasche und 1 Thl. Mehl), ferner 1 bis 2 g Borax und etwas Colophonium; das Ganze wird mit einer Schicht getrockneten Kochsalzes, auf welche man ein Stück Holzkohle legt, bedeckt. Die Tute wird mit ihrem Deckel, als welcher der abgebrochene Fuss einer früher gebrauchten Tute dient, bedeckt und im Muffel- oder Windofen $^3/_4$ bis $1^1/_2$ Stunden lang, je nach der Natur der Erze, erhitzt. Man lässt erkalten und trennt den Bleikönig von der Schlacke und dem häufig fest anhaftenden Eisendraht durch Hammerschläge. Der Eisendraht muss genügende Stärke besitzen, damit das Loslösen der Bleikörner mit Leichtigkeit erfolgen kann. Bei gut geleitetem Process fliesst übrigens das Blei zu einem einzigen grösseren Korn zusammen; ist dies nicht der Fall, so war die Hitze zu gering oder nicht andauernd genug. Aus reinem Bleiglanz

erhält man nahezu die richtige Ausbeute, bei unreinem Erze jedoch, trotzdem Kupfer und Antimon zum grossen Theil mit in das Blei gehen, bedeutend weniger. Der Silbergehalt des Bleikorns wird durch einen besonderen Versuch festgestellt (S. 310) und wenn er 1 Proc. oder mehr beträgt, in Abzug gebracht, sonst vernachlässigt. Ebenso verfährt man mit dem Kupfergehalt, welcher durch das Garmachen (S. 260) oder besser durch die schwedische Probe (S. 270) bestimmt wird. Bei Anwesenheit von grösseren Mengen Antimon ist die Probe unzuverlässig; ein geringer Antimongehalt wird vernachlässigt. Zink und Arsen verflüchtigen sich während des Schmelzens zum grössten Theil (eine kleine Menge Arsen verbindet sich mit dem Eisen), so dass das Bleikorn nur geringe Spuren beider Metalle enthält.

b) *Probe in eisernen Tiegeln.* Auf vielen Hütten (am Oberharz, am Rhein, in England, Belgien, Frankreich u. a.) üblich. Ein schmiedeeiserner Tiegel von etwa 8 bis 12 cm Höhe wird in einem Windofen zum Glühen erhitzt, während man auf den Boden desselben nach einander 25 bis 50 g Bleierz, 12 bis 15 g Potasche und eine Decke von abgeknistertem Kochsalz schüttet. Nach der Bedeckung des Tiegels wird die Temperatur allmälig erhöht und der Tiegel noch 10 bis 15 Minuten im Feuer gelassen. Man schüttet den Inhalt nun, so lange er noch flüssig ist, in einen vorgewärmten, mit Graphit ausgestrichenen Eimer aus. Sind in der Schlacke noch kleine Bleikügelchen versprengt enthalten, so wird dieselbe noch einmal mit etwas Potasche oder Weinstein umgeschmolzen. Die Probe zeichnet sich dadurch aus, dass sie sich in kürzerer Zeit und leichter als die vorhergehende ausführen lässt; sie giebt hauptsächlich wohl, weil grössere Mengen in Arbeit genommen werden, auch genauere Resultate. Ein und derselbe Tiegel lässt sich für eine grössere Anzahl Proben wieder benutzen. In England wendet man als Beschickung bei dieser Probe an: 30 g Erz, 30 g Soda, 3 g Weinstein oder 21 g Soda, 9 g Borax und 3 g Weinstein. Vom Einfluss fremder Metalle gilt das oben Gesagte.

c) *Cyankaliumprobe.* An Stelle des Eisens als entschwefelnden Mittels hat man auch nach dem Vorschlage Levol's Cyankalium in Anwendung gebracht. 1 Thl. Bleiglanz wird mit 1 Thl. entwässertem Blutlaugensalz und $^1/_2$ Thl. Cyankalium zusammengeschmolzen. Die Probe ist jedoch nach H. Rose für Bleiglanz nicht geeignet, während sie, auf Bleioxyd, Bleisulfat oder Bleiphosphat (1 Thl. : 5 Thle. Cyankalium) angewandt, gute Resultate liefert.

3) Proben für geschwefelte Erze, welchen grössere Mengen anderer Schwefelmetalle beigemischt sind [auch für Bleilegirungen (Werkblei, Hartblei etc.)].

a) *Schwefelsäureprobe.* Je nach dem Gehalte des Erzes an Blei werden 5 bis 10 g desselben, welches sehr fein zerrieben sein muss, in einer tiefen Porcellanschale durch Salpetersäure bei mässiger Hitze zer-

setzt; man setzt zur Lösung verdünnte Schwefelsäure hinzu und dampft bis beinahe zur Trockne ein. Nach der Verdünnung mit Wasser bleibt Bleisulfat (nebst Gangart, Schwefel, Antimon- und Arsenverbindungen) ungelöst zurück, welche abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und alsdann (mit dem Filtrum) in Bleischerben mit Potasche, Mehl (schwarzem Fluss) und Eisen unter einer Kochsalzdecke geschmolzen werden. Man kann auch den in einem Porcellantiegel geglühten Rückstand mit der fünffachen Menge von Cyankalium, dem man etwas Soda zugesetzt hat, in einem Porcellantiegel glühen. Wird die Masse nachher mit Wasser extrahirt, so bleibt das Blei in einer oder mehreren Kugeln zurück; es wird mit Wasser (am besten alkoholhaltigem) decantirt, getrocknet und gewogen.

Sind die Erze antimonhaltig, so würde sich ein Auflösen derselben in Königswasser und darauf folgendes Abdampfen mit Schwefelsäure empfehlen, wenngleich man eine vollständige Entfernung des Antimons auch hierdurch nicht erreicht.

Mitunter (Freiberg) werden der nasse und trockne Weg auch in der Weise combinirt, dass zunächst nach S. 293 das Erz zu einem unreinen Bleikorn verschmolzen und dann aus letzterem das Blei auf nassem Wege als Bleisulfat abgeschieden und gewogen wird (S. 296).

b) *Potaschenprobe.* Diese früher vielfach angewandte Methode ist nur für die Untersuchung antimonreicher Erze geeignet, sonst nicht zu empfehlen und daher auch meist durch andere Proben verdrängt. Ein Theil feingeriebenes Erz wird mit 3 bis 4 Thln. gereinigter Potasche (sind erdige Gemengtheile vorhanden, so wird eine entsprechende Menge Borax zugesetzt) in einem Tiegel unter einer Decke von Kochsalz in der verschlossenen Muffel bis zum vollständigen Fluss stark geglüht. Dann öffnet man die Muffel und erhitzt noch etwa 20 Minuten bei geschlossenen Zügen weiter; nach weiterem, 15 Minuten währendem Erhitzen in der geschlossenen Muffel nimmt man die Tiegel heraus und wägt nach dem Erkalten das von der Schlacke befreite Blei.

c) *Löthrohrprobe.* Ueber diese s. Plattner's Probirkunst mit dem Löthrohr, 5. Auflage, von Prof. Th. Richter, S. 568.

Proben auf nassem Wege. 1) Maassanalytische Bestimmung. Von den vielen zur volumetrischen Bestimmung des Bleies in Vorschlag gebrachten Methoden mögen folgende zwei erwähnt werden:

a) *Methode von Streng* (etwas modificirt). Man zersetzt den feingepulverten Bleiglanz durch Erhitzen mit Salpetersäure oder Salzsäure, übersättigt, ohne zu filtriren, mit Kaliumhydroxyd, fügt zu der Lösung eine Lösung von Chlorkalk hinzu und erwärmt; es fällt Bleisuperoxyd nieder, welches abfiltrirt und ausgewaschen wird. Man spült alsdann das Bleisuperoxyd vom Filtrum in ein Becherglas, lässt aus einer Bürette eine überschüssige, gemessene Menge Oxalsäure von bekanntem Gehalt zufliessen, setzt Schwefelsäure zu und erwärmt. Es findet nach folgender

Gleichung Entwickelung von Kohlendioxyd und Bildung von Bleisulfat statt:

$PbO_2 + SO_2(OH)_2 + C_2O_2(OH)_2 = SO_2.O_2Pb + 2H_2O + 2CO_2$.

Durch Chamäleonlösung wird die übrig gebliebene Menge Oxalsäure bestimmt; die zersetzte Oxalsäuremenge ist das Maass für die Menge des Bleisuperoxyds resp. des Bleies. Auch ohne vorhergehende Zersetzung durch Säuren wird der Bleiglanz, in fein zerriebenem Zustande mit Kaliumhydroxyd übergossen, durch Erwärmen mit Chlorkalklösung in Bleisuperoxyd verwandelt.

b) *Methode von Hempel.* Zur möglichst neutralen salpetersauren Auflösung lässt man aus einer Bürette titrirte Oxalsäure zufliessen, bis man sicher ist, dass alles Blei gefällt ist, neutralisirt die Lösung sorgfältig mit Ammonhydroxyd (bis ein eingelegter Streifen Lackmuspapier eben blau geworden ist), verdünnt bis zu einem bestimmten Volumen, lässt das Bleioxalat sich absetzen und nimmt aus der klaren Flüssigkeit mit der Pipette eine abgemessene Menge heraus, in welcher die überschüssige Oxalsäure durch Kaliumpermanganat bestimmt und auf die ganze Menge der Flüssigkeit berechnet wird. Die sonst zweckmässige Methode ist jedoch nur in sehr beschränktem Maasse anwendbar, da sie die Lösung des Bleies in Salpetersäure (Bleisulfid giebt mit Salpetersäure behandelt Bleisulfat neben dem Nitrat) und die Abwesenheit anderer durch Oxalsäure fällbarer Metalle voraussetzt. Man kann auch das gefällte Bleioxalat abfiltriren (in diesem Falle ist die Anwendung titrirter Oxalsäure nicht erforderlich), nach dem Auswaschen in Salpetersäure lösen und in dieser Lösung, nachdem man sie verdünnt und mit Schwefelsäure bis beinahe zum Sieden erwärmt hat, die Oxalsäure durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmen.

2) Bestimmung des Bleies auf gewichtsanalytischem Wege. Der Bleiglanz sowie andere bleihaltige geschwefelte Erze werden, wenn man sie im feinzertheilten Zustande mit Salzsäure kocht, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt (s. Rammelsberg, Berichte d. deutschen chem. Ges. 1874, S. 544). Die Gangart bleibt zurück, wird abfiltrirt und mit kochendem Wasser längere Zeit ausgewaschen. Das siedend heisse Filtrat lässt man in überschüssige verdünnte Schwefelsäure fliessen, dampft, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen, ein und verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, welchem etwas Alkohol zugesetzt ist. Das ungelöst bleibende Bleisulfat wird auf einem bei 120° getrockneten und gewogenen Filtrum gesammelt, sehr sorgfältig, am besten mit verdünntem Alkohol, ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 120° auf dem Filtrum gewogen.

Sind grössere Mengen von Antimon vorhanden, so ist diese Methode nicht anwendbar. Man zersetzt alsdann das Erz in einem Kolben durch Salpetersäure, übersättigt mit Ammonhydroxyd, setzt eine concentrirte Lösung von Ammonhydrosulfür in bedeutendem Ueberschuss

hinzu, verschliesst den Kolben mit einem Kork, und lässt denselben bei mässiger Digestionswärme 24 Stunden im Sandbade stehen. Nach dieser Zeit entfernt man den Kork, erhitzt die Flüssigkeit noch kurze Zeit zum Kochen und filtrirt die ausgeschiedenen Schwefelmetalle (und Gangart) ab. Der Inhalt des Filtrums wird nach dem Trocknen von letzterem losgerieben und in eine Porcellanschale gebracht, während das Filtrum selbst mit den noch anhaftenden Theilen des Niederschlags in einem Porcellantiegel bei mässiger Hitze verkohlt und der Rückstand der Hauptmasse zugefügt wird. Man kocht mit Salzsäure und bestimmt alsdann das Blei, wie oben erwähnt.

Der beste Weg zur Zersetzung der Erze von complicirter Zusammensetzung ist die Zersetzung durch Chlor (S. 280).

Bleiberger Methode. Zu Bleiberg in Kärnthen hat man folgendes Verfahren (Percy, Metallurgie des Bleies, deutsche Bearbeitung von C. Rammelsberg, Seite 74) zur Bestimmung des Bleies im Bleiglanz und anderen Erzen angewandt: Das feingepulverte Erz wird mit concentrirter Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung digerirt und die Flüssigkeit nach Zusatz von Schwefelsäure bis beinahe zur Trockne eingedampft. Nach der Behandlung mit Wasser bleiben zurück: Bleisulfat, Schwefel, Kieselsäure, Calciumsulfat und Bariumsulfat, welche auf ein Filtrum gebracht, ausgewaschen und mit einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat eine Stunde lang digerirt werden, wodurch die Sulfate (mit Ausnahme des Bariumsulfats) in Carbonate verwandelt werden. Dieselben werden abfiltrirt, ausgewaschen und in verdünnter Salpetersäure gelöst, aus welcher Lösung man alsdann das Blei durch Schwefelsäure als Bleisulfat fällt. Bei grösseren Mengen von Kalk wird das Verfahren ungenau, da das Calciumsulfat in Folge seiner Schwerlöslichkeit sich nur schwierig auswaschen lässt, und andererseits bei längerem Auswaschen nicht unerhebliche Mengen von Bleisulfat in Lösung gehen. Bei Anwesenheit von grösseren Mengen Kalk dürfte es daher vorzuziehen sein, die Sulfate mit der fünffachen Menge Cyankalium im Porcellantiegel zu schmelzen (Seite 294) oder das Blei aus der salpetersauren oder essigsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff zu fällen und das gefällte Bleisulfid nach dem Filtriren und Trocknen in einem unglasirten Porcellantiegel in einem Strome getrockneten Wasserstoffgases zu glühen und als Bleisulfid (Pb S) zu wägen.

Methode von Storer und Mohr. Diese empfehlen, den feingepulverten Bleiglanz durch mässiges Erhitzen mit Salzsäure, bei Gegenwart von Zink, zu zersetzen. In kurzer Zeit ist sämmtliches Blei in metallischer Form ausgeschieden. Storer wäscht dasselbe aus und wägt es nach dem Trocknen (unlösliche beigemengte Gangart, welche beim Auflösen in Salpetersäure zurückbleibt, wird gewogen und in Abzug gebracht). Mohr empfiehlt dagegen, das ausgeschiedene Blei in Salpetersäure zu lösen und dann in der Lösung entweder maassanalytisch oder gewichtsanalytisch

als Bleisulfat zu bestimmen. Selbstverständlich werden durch das Zink auch andere Metalle, falls dieselben vorhanden sind, Kupfer, Antimon u. a., gefällt; auch dürfte die Zersetzung des Bleiglanzes durch Zink und Salzsäure nicht immer vollständig sein, insofern durch das ausgeschiedene Blei kleine Mengen des Erzes eingehüllt und vor Zersetzung geschützt werden können; es würde sich dies verhindern lassen, wenn man (nach S. 296) den Bleiglanz erst durch Kochen mit Salzsäure zersetzte und dann das Zink hinzufügte; zur Lösung des auskrystallisirten Bleichlorids muss die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mässig erwärmt werden.

Literatur: Ueber die Bestimmung des Bleies in Bleierzen vergleiche noch: Löwe, Dingl. pol. J. CCIX, 139, und Mascazzini, Dingl. pol. J. CCVII, 46. Ueber die Versuche, das Blei aus saurer Lösung elektrolytisch in Form von Bleisuperoxyd abzuscheiden und als solches zu bestimmen, vergl.: Ueber die elektrolytische Abscheidung des Kupfers, von der Mansfelder Ober-Berg- und Hütten-Direction; Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate XX, 48; auch in Fresenius, Zeitschrift für die analytische Chemie, Bd. XI, S. 12; ferner: Riche, Compt. rend. LXXXV, 226; W. C. May, Zeitschrift für analytische Chemie XIV, 347.

Systematischer Gang der vollständigen Analyse der wichtigsten Erze.

1) *Bleiglanz*, Bleisulfid, häufig etwas Antimon und Eisen enthaltend. Man kocht die feingepulverte Substanz mit Salzsäure, filtrirt den etwa bleibenden Rückstand ab, fällt aus der Lösung das Blei als Sulfat (S. 296), dampft ab, verdünnt mit Wasser, dem etwas Weinsäure zugesetzt ist und filtrirt das Bleisulfat ab. Aus dem Filtrat fällt man das Antimon durch Schwefelwasserstoff, löst das ausgewaschene Schwefelantimon in etwas Ammonhydrosulfid, dampft die Lösung in einem geräumigen Porcellantiegel zur Trockne, erhitzt die trockne Masse zur Verjagung der Ammonsalze und führt das Antimonsulfid durch Digestion mit concentrirter Salpetersäure in Antimonantimoniat (antimonsaures Antimonoxyd) (S. 391) über, welches geglüht und gewogen wird. Das eisenhaltige Filtrat wird zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs, zuletzt unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat zur Oxydation des Eisenoxyduls, eingedampft und mit Ammonhydroxyd versetzt. Es fällt Eisenhydroxyd nieder, welches gut ausgewaschen und nach dem Trocknen durch Glühen in Eisenoxyd verwandelt wird. War bei Anwesenheit von Antimon der Lösung Weinsäure zugesetzt worden, so muss das Eisen nach Uebersättigung mit Ammonhydroxyd durch Ammonhydrosulfid als Eisensulfid gefällt werden, welches unter möglichstem Luftabschluss filtrirt und mit Wasser, dem etwas Ammonhydrosulfid zugesetzt wird, ausgewaschen wird. Ist die Menge des Eisens gering, so wird das Eisensulfid direct durch Glühen an der Luft in Eisenoxyd verwandelt; grössere Mengen werden in Salzsäure gelöst, aus der Lösung wird, wie oben,

das Eisen gefällt. Bei grösserem Antimongehalt müssen Blei und Antimon, wie in b. getrennt werden.

2) *Jamesonit, Boulangerit, Zinkenit u. a. Verbindungen von Bleisulfid und Antimonsulfid.* Man löst, wie vorher, in Salzsäure und zwar in einem etwas geräumigen Kolben, übersättigt mit Ammonhydroxyd und setzt concentrirtes Ammonhydrosulfid im Ueberschuss hinzu. Das Ganze lässt man verkorkt in mässiger Digestionswärme 24 Stunden stehen, erhitzt kurze Zeit zum beginnenden Kochen und filtrirt. Zu der Lösung, welche das Antimon als Sulfosalz enthält, setzt man verdünnte Schwefelsäure in geringem Ueberschuss und lässt in mässiger Digestionswärme bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs stehen. Das gefällte Antimonsulfid wird auf einem bei 120° getrockneten und gewogenen Filtrum gesammelt und nach S. 282 durch Erhitzen im Kohlendioxydstrom in sogen. Dreifach-Antimonsulfid (Sb_2S_3) übergeführt. Die Schwefelmetalle (Blei- und Eisensulfid) werden in kochender Salzsäure gelöst; aus dieser Lösung scheidet man das Blei durch Schwefelsäure (S. 296) und nach der Oxydation das Eisen durch Ammonhydroxyd ab.

Soll in den erwähnten Mineralien (und auch im Bleiglanz) gleichzeitig der Schwefelgehalt ermittelt werden, so ist zur Erlangung exacter Resultate die Analyse durch Chlor (S. 280) auszuführen. In die Vorlagen, welche verdünnte Salzsäure und Weinsäure enthalten, gehen Schwefelchlorid und Antimonchlorid über (auch etwas Eisenchlorid), während in der Kugelröhre die Chloride des Bleies und des Eisens zurückbleiben. Zu starkes Erhitzen muss hierbei vermieden werden, da sich sonst etwas Bleichlorid verflüchtigen, auch durch Schmelzung der Masse ein Theil derselben der Einwirkung des Chlors entzogen werden könnte. Die Behandlung der Flüssigkeit in den Vorlagen ist S. 281 erwähnt. Bei Abwesenheit von Arsen wird der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag direct durch Erhitzen im Kohlendioxydstrom in Dreifach-Antimonsulfid übergeführt. Die Chloride in der Kugelröhre bringt man durch heisse Salzsäure in Lösung, aus welcher das Blei durch Schwefelsäure abgeschieden wird. Aus dem eisenhaltigen Filtrate, welches man mit dem Filtrat vom Antimonsulfid vereinigt, wird nach der Uebersättigung mit Ammonhydroxyd das Eisen durch Ammonhydrosulfid gefällt. Ist der Niederschlag unbedeutend, so wird er durch einfaches Rösten an der Luft in Eisenoxyd verwandelt; grössere Mengen müssen in Salzsäure gelöst und nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs und Oxydation des Eisenoxyduls durch Ammonhydroxyd gefällt werden. Ist kein Eisen zugegen, so wird das gebildete Bleichlorid direct im Kugelrohr gewogen und durch Auflösen in heisser verdünnter Salzsäure (ein hierbei bleibender Rückstand kann aus Gangart, Silberchlorid oder Theilen der nicht genügend zersetzten Substanz bestehen und bedarf weiterer Untersuchung) auf seine Reinheit geprüft. Bei einem Kupfergehalt verfährt man wie in c.

In einigen Fällen kann die Zersetzung derartiger Mineralien auch durch Glühen im Wasserstoffstrom erfolgen. Es bleibt Antimonblei zu-

rück; der Gewichtsverlust ergiebt daher den Gehalt an Schwefel. Das zurückbleibende Antimonblei wird nach S. 307 behandelt.

3) *Bournonit* ($CuPbSbS_3$) wird am besten gleichfalls durch Chlor in derselben Weise wie die in b. erwähnten Mineralien zersetzt. Nach Abscheidung des Bleies als Bleisulfat fällt man das Kupfer durch Schwefelwasserstoff (S. 275) und dann Eisen wie oben. Wird auf die Schwefelbestimmung Verzicht geleistet, so kann man das Mineral in Königswasser in einem Kolben lösen, das Antimon vom Kupfer und Blei wie vom Blei allein durch Uebersättigung mit Alkali und Schwefelalkali (bei Anwesenheit von Kupfer nimmt man statt Ammonhydrosulfid besser Lösungen von Natriumsulfid oder Kaliumsulfid) trennen, die zurückbleibenden Sulfide von Blei und Kupfer (auch etwas Eisen) in Königswasser lösen und die Lösung wie erwähnt (Fällung des Bleies durch Schwefelsäure, des Kupfers durch Schwefelwasserstoff und des Eisens nach der Verjagung des Schwefelwasserstoffs und erfolgter Oxydation durch Ammonhydroxyd) behandeln.

4) *Weissbleierz* (Bleicarbonat). Die Analyse des reinen Minerals bietet keine Schwierigkeiten. Durch einfaches Glühen erhält man Bleioxyd, welches gewogen wird; der Verlust ist Kohlendioxyd. Ist das Weissbleierz verunreinigt durch Kieselsäure, Silicate etc., so löst man es in Salpetersäure, dampft im Wasserbade zur Trockne ein, befeuchtet die trockne Masse mit Salpetersäure, erhitzt nach einiger Zeit mit Wasser zum Kochen und filtrirt die Kieselsäure und ungelösten Silicate ab. Aus der Lösung wird das Blei durch Schwefelsäure (S. 296) gefällt.

5) *Grünbleierz*, *Braunbleierz*, *Pyromorphit*, *Mimetesit* (nach Rammelsberg). (Bleiphosphat, -arseniat und -chlorid.) Phosphorsäure und Arsensäure sind meist gleichzeitig vorhanden, so jedoch, dass die eine oder andere vorherrscht; ausserdem sind gewöhnlich kleine Mengen Kalk (als Apatit) in diesen Mineralien enthalten. Man löst das feine Pulver in Salpetersäure, verdünnt die Flüssigkeit ziemlich stark und leitet Schwefelwasserstoff hindurch. Sobald alles Blei gefällt ist, filtrirt man das Bleisulfid, welches etwas Arsensulfid enthält, ab, erwärmt das Filtrat und leitet wiederum Schwefelwasserstoff längere Zeit hindurch; es fällt hierdurch das übrige Arsen, jedoch sehr langsam. Man lässt die stark mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung 24 Stunden stehen, filtrirt das Arsensulfid ab und leitet wiederum Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit. Das Filtriren des Arsensulfids und Durchleiten von Schwefelwasserstoff muss so lange wiederholt werden, als sich noch Arsensulfid ausscheidet; das Arsensulfid wäscht man mit kaltem Wasser aus. Das Bleisulfid wird vom Filtrum in einen Kolben gespült, mit concentrirtem Ammonhydrosulfid übergossen und mit demselben längere Zeit bei mässiger Wärme

digerirt. Nachdem sich alles Arsensulfid gelöst hat, filtrirt man die zum Kochen erhitzte Flüssigkeit durch das Filtrum, auf welchem sich noch etwas Bleisulfid befindet, und fügt dem Filtrate das durch Schwefelwasserstoff gefällte Arsensulfid hinzu. Das Bleisulfid wird, mit etwas Schwefel gemengt, wie das Kupfersulfid (Seite 275) im Wasserstoffstrom bis zu constantem Gewicht schwach geglüht. Aus der das Arsensulfid enthaltenden Flüssigkeit wird dasselbe mit Salzsäure ausgefällt und durch Kaliumchlorat und Salzsäure wieder in Lösung gebracht; aus dieser fällt man alsdann Arsen nach S. 282 durch Magnesiamischung als Ammonium-Magnesiumarseniat und bestimmt es.

Die vom Arsen und Blei befreite Flüssigkeit, welche Kalk und Phosphorsäure enthält, wird zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs erhitzt, zuerst mit Ammonhydroxyd und dann mit Essigsäure übersättigt und mit Ammonoxalat versetzt; es fällt Calciumoxalat nieder, welches nach zwölfstündigem Stehen abfiltrirt und durch heftiges Glühen (über der Gebläselampe) in Calciumoxyd verwandelt wird. Im Filtrat wird nach Uebersättigung mit Ammonhydroxyd die Phosphorsäure als Ammon-Magnesiumphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Einen anderen Theil des Minerals löst man in Salpetersäure (stärkeres Erwärmen ist zu vermeiden, da sonst Chlorverlust eintritt) und versetzt mit einer Lösung von Silbernitrat; es wird Silberchlorid gefällt, welches man nach S. 321 behandelt.

Bei Abwesenheit von Kalk löst man das Erz in einem Kolben in Salpetersäure, übersättigt die Lösung mit Ammonhydroxyd, setzt Ammonhydrosulfid hinzu, und lässt unter häufigerem Umschütteln einige Zeit stehen. Man filtrirt alsdann das Bleisulfid ab und glüht dasselbe gelinde im Wasserstoffstrom, bis zu constantem Gewicht. Aus der arsenhaltigen Flüssigkeit fällt man durch Salzsäure Arsensulfid, welches wie oben behandelt wird, und aus dem Filtrate, nachdem dasselbe eingedampft und mit Ammonhydroxyd übersättigt worden, durch Magnesiamischung die Phosphorsäure.

6) *Rothbleierz* (chromsaures Blei) s. Chromgelb.

Betrieb und Erzeugniss. 1) *Bleistein.*

Bestimmung des Schwefels. Dieselbe führt man in Freiberg in folgender Weise aus: Das Probegut, ca. 1 g gerösteter Bleistein, wird mit Salpeter und Soda gemengt, und mit einer dünnen Lage Salpeter überdeckt in kleinen Schalen aus Eisenblech im Muffelofen geschmolzen. Die aus der Schmelze erhaltene Lösung — mit Salzsäure angesäuert und bis zum Aufhören der Gasentwickelung gekocht — wird heiss mit einer Bariumchloridlösung von bekanntem Gehalt bis zur vollständigen Ausfällung der Schwefelsäure titrirt. Der Bariumchloridlösung giebt man eine derartige Concentration (15,87 g $BaCl_2 + 2H_2O$ in 100 ccm Wasser), dass 100 ccm 2 g Schwefel entsprechen, so dass mithin bei Anwen-

dung von 1 g Substanz jeder verbrauchte Cubikcentimeter 2 Procent Schwefel anzeigt.

Bestimmung des Bleies. Die Bleisteine werden auf den Gehalt an Blei nach der Schwefelsäureprobe oder der Probe in eisernen Tiegeln, S. 294, probirt.

Bestimmung des Kupfers. Dieselbe geschieht meist nach der schwedischen Probe, S. 270.

Bestimmung des Silbers. Der Silbergehalt wird durch die Cupellation, S. 310, ermittelt.

2) *Bleischlacken, Glätte, Heerd.* Ihr Bleigehalt wird nach der Probe für schwefelfreie Bleiverbindungen, Seite 293, bestimmt; bei Bleischlacken wird, da dieselben meist etwas Bleisulfid eingeschlossen enthalten, auch Eisen zugesetzt. Bei schwerer schmelzbaren Schlacken, desgleichen bei Glätte enthaltendem Heerde, wird zur Erzielung leichterer Schmelzbarkeit ein Zusatz von 25 bis 50 Proc. Borax oder Glas oder eines Gemenges beider gegeben.

3) *Hartblei* (Antimonblei) s. S. 307.

4) *Blei, Weichblei, raffinirte Bleie.* Uebersicht. Das Werkblei kann enthalten: Kupfer, Antimon, Arsenik, Nickel, Kobalt, Eisen, Zink und Silber. Das Weichblei enthält dieselben Stoffe, jedoch meist in so geringen Mengen, dass zu deren Nachweis grössere Proben des Bleies (circa 500 g) in Lösung zu bringen sind.

Bestimmung des Silbers. Der Silbergehalt ist so gering, dass er in gewöhnlicher Weise durch Fällung mit Salzsäure nicht nachgewiesen werden kann, sondern auf trocknem Wege, S. 310, ermittelt werden muss. Nach Bannow und Krämer kann jedoch der Silbergehalt durch einen kleinen Kunstgriff auch auf nassem Wege in folgender Weise gefunden und seiner Menge nach bestimmt werden. 200 g Blei werden mit weniger Salpetersäure als zur vollständigen Auflösung nothwendig ist, bis zur Sättigung derselben erhitzt. Da Silber durch Blei aus seinen Auflösungen ausgefällt wird, so ist in dem 5 bis 10 g betragenden Rückstande die ganze Menge des Silbers concentrirt. Löst man denselben in Salpetersäure, verdünnt mässig mit Wasser, so wird das Silber auf Zusatz von Bleichloridlösung gefällt und kann seiner Menge nach bestimmt werden.

Bestimmung der übrigen im Blei enthaltenen Metalle, von welchen besonders Antimon für manche Zwecke nützlich, für andere schädlich, Kupfer sowie Eisen fast immer schädlich sind. Die Anwesenheit derselben lässt sich in folgender Weise (qualitativ) ermitteln: Man behandelt eine grössere Menge des Metalls mit Salpetersäure. Bleibt ein weisser Rückstand, so deutet derselbe auf Antimon; man filtrirt ihn ab,

digerirt ihn nach dem Auswaschen mit einer concentrirten Lösung von Ammonhydrosulfid, wodurch Antimonsulfid in Lösung geht, welches durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure als orangerother Niederschlag gefällt wird. Die Lösung des Bleies wird mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt, das ausgeschiedene Bleisulfat abfiltrirt, das Filtrat etwas eingedampft und mit Ammonhydroxyd übersättigt; es fallen Wismuthhydroxyd und Eisenhydroxyd (nebst kleinen Mengen Bleihydroxyd) nieder, während Arsen, Kupfer, Nickel, Kobalt und Zink in Lösung bleiben. Eine Blaufärbung der Lösung zeigt Kupfer an (geringe im Blei enthaltene Mengen Nickel verursachen, da die ammoniakalische Nickellösung nur geringe färbende Kraft besitzt, keine Blaufärbung). Zu einem Theile der ammoniakalischen Lösung, den man event. etwas eindampft und wiederum mit Ammonhydroxyd versetzt, fügt man Magnesiamischung; bei Anwesenheit von Arsen fällt allmälig (die Lösung muss mindestens zwölf Stunden stehen bleiben) Ammon-Magnesiumarseniat nieder, welches in zweifelhaften Fällen im Marsh'schen Apparate auf Arsen zu prüfen ist. Aus dem übrigen Theile der Lösung fällt man, nachdem man sie durch Salzsäure angesäuert hat, durch Schwefelwasserstoff Kupfer und Arsen; das Filtrat giebt mit Ammonhydroxyd übersättigt und mit Ammonhydrosulfid versetzt, bei Gegenwart von Zink einen weissen, bei Gegenwart von Zink, Nickel und Kobalt einen schwarzen Niederschlag. Der letztere wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche Nickelsulfid und Kobaltsulfid, durch das Löthrohr nachweisbar, ungelöst lässt, während Zink in Lösung geht und mit den bekannten Reagentien nachgewiesen werden kann. Der durch Ammonhydroxyd entstandene Niederschlag, welcher das Wismuth und das Eisen enthält, wird in möglichst wenig Salzsäure gelöst; auf Zusatz von viel Wasser fällt bei Anwesenheit von Wismuth Wismuthoxychlorid nieder; auf Eisen wird mittelst Kaliumrhodanid oder Kaliumferrocyanid geprüft.

Die (quantitative) Bestimmung der äusserst kleinen Mengen fremder Metalle, welche im Blei enthalten sein können, erfordert besondere Vorsichtsmaassregeln und ist nur mit grösseren Mengen ausführbar. Für die vollständige, exacte Untersuchung von Bleisorten haben Fresenius (Zeitschrift für analytische Chemie VIII, 148) und Hampe (Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate XVIII, 195) detaillirte, nur in unwesentlichen Theilen von einander abweichende Vorschriften gegeben. Vergl. auch: Bannow und Krämer, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft V, 546.

Systematischer Gang der vollständigen Analyse der wichtigsten Hüttenproducte.

1) *Bleisteine, bleihaltige Kupfersteine.* Enthält ein Bleistein Schwefel, Blei und Eisen, so wird derselbe in gleicher Weise wie Bleiglanz (S. 298) untersucht; bei Anwesenheit von Kupfer löst man in

Königswasser, scheidet das Blei durch Schwefelsäure (S. 296), das Kupfer durch Schwefelwasserstoff (S. 275) und das Eisen nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs und erfolgter Oxydation durch Ammonhydroxyd aus. Häufig sind aber in den Bleisteinen noch kleine Mengen anderer Metalle enthalten (Silber, Zink, Nickel, Antimon). In diesem Falle (auch wenn bei den einfacher zusammengesetzten Bleisteinen gleichzeitig der Schwefel bestimmt werden soll) erfolgt die Analyse am besten durch Chlor (S. 280). In die Vorlage gehen Schwefel, Antimon, ein Theil des Eisens und Zinks als Chloride über, während die übrigen Metalle, zugleich auch Eisen und Zink, als Chloride in der Kugelröhre bleiben. Die Scheidung der verschiedenen Metalle erfolgt, wie bei der Analyse der Fahlerze (S. 280) angegeben; nur ist zwischen der Ausscheidung des Silberchlorids und der Fällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff noch die Abscheidung des Bleies durch Schwefelsäure einzuschalten. Die Analyse wird ferner dadurch etwas einfacher, dass die Menge des Antimons sehr gering ist, so dass die Flüssigkeit in den Vorlagen keines Zusatzes von Weinsäure bedarf und man daher der lästigen Fällung des Eisens, Nickels und Zinks durch Ammonhydrosulfid überhoben ist. Das Eisen wird vielmehr nach der Oxydation durch Natriumcarbonat u. -acetat abgeschieden (S. 283), während Zink und Nickel (wenn überhaupt letzteres vorhanden und die genaue Bestimmung desselben erforderlich ist) nach S. 370 getrennt und bestimmt werden. Die Zersetzung durch Chlor erfolgt bei derartigen Körpern viel langsamer, als bei solchen, welche Antimon und Arsen in grösserer Menge enthalten.

2) *Bleispeisen* (nach Rammelsberg). Es sind dies Producte von häufig sehr complicirter Zusammensetzung; es finden sich in denselben Blei, Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Wismuth, Antimon, Arsen und Schwefel. Bei Anwesenheit aller dieser Körper, insbesondere des Antimons, erfolgt die Analyse wieder durch Chlor und zwar in derselben Weise wie bei den Fahlerzen (S. 280); das Wismuth fällt mit dem Kupfer durch Schwefelwasserstoff und wird von demselben nach S. 274 getrennt. Die einfacher zusammengesetzten Speisen (welche nur geringe Mengen Blei und Antimon enthalten) werden durch Kaliumchlorat und Salzsäure gelöst; es kann Silberchlorid zurückbleiben, doch ist die Menge des Silbers meist so gering, dass dasselbe bei der Analyse auf nassem Wege gelöst bleibt und vernachlässigt werden kann. Aus der Lösung fällt man durch Schwefelwasserstoff Blei, Kupfer, Wismuth, Antimon und Arsen. Ein Theil des Arsens ist noch in Lösung geblieben und wird durch wiederholtes Durchleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Die Schwefelmetalle werden in einem verschlossenen Kolben 24 Stunden lang mit concentrirtem Ammonhydrosulfid bei mässiger, zuletzt unter Abnahme des Korkes bis zum Sieden zu steigernder Wärme digerirt. Es lösen sich Antimonsulfid und Arsensulfid, welche durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt, filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und nach Seite 282

weiter behandelt werden. Zurück bleiben: Bleisulfid, Kupfersulfid und Wismuthsulfid. Man bringt dieselben, nachdem sie getrocknet sind, in eine Schale (das Filtrum wird zu Asche verbrannt, welche man der übrigen Masse zufügt) und digerirt mit Salpetersäure; haben sich die Schwefelmetalle gelöst (ausgeschiedener Schwefel wird abfiltrirt und, falls er nicht ganz rein sein sollte, verbrannt; die Asche wird in etwas Salpetersäure gelöst und die Lösung zu der übrigen Flüssigkeit gegeben), so scheidet man das Blei durch Schwefelsäure ab (S. 296). In dem Filtrate neutralisirt man die überschüssige Säure annähernd durch Natriumcarbonat (die Flüssigkeit muss aber noch immer sauer bleiben), setzt eine Lösung von Natriumchlorid im Ueberschusse zu und fällt das Wismuth durch eine grosse Menge Wasser als Wismuthoxychlorid, welches am besten nach S. 379 durch Schmelzen mit Cyankalium zu Metall reducirt wird. Das Kupfer fällt man nach dem Eindampfen der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas (S. 275). Eisen, Nickel, Kobalt und Zink werden nach S. 288 u. 370 getrennt und bestimmt. Die Scheidung von Nickel und Kobalt erfolgt nach S. 364. Der Schwefelgehalt wird durch Auflösen einer besonderen Menge des Pulvers und Fällen mit Bariumchlorid ermittelt.

3) *Bleischlacken.* Silicate von Aluminium, Eisen, Calcium, Blei und Kupfer. Man übergiesst das feine Pulver in einer Platinschale mit wässeriger Flusssäure und verdünnter Schwefelsäure, erhitzt, während man mit einem starken Platindrahte umrührt, zum Kochen und dampft alsdann, zunächst im Wasserbade, zuletzt über freiem Feuer (wobei jedoch die Temperatur nicht zu hoch gesteigert werden darf) bis zur vollständigen Trockne ein. Die trockne Masse befeuchtet man mit verdünnter Schwefelsäure, lässt eine Stunde stehen und erwärmt alsdann nach Hinzufügung von Wasser. Es bleibt Bleisulfat zurück, welches nach S. 296 gewogen wird. Aus dem Filtrate fällt man zunächst Kupfer durch Schwefelwasserstoff, S. 275, und dann die übrigen Basen in derselben Weise, wie sie bei der Analyse der Eisenschlacken gefällt und bestimmt werden. Enthalten die Schlacken viel Kalk, so enthält das Bleisulfat viel Calciumsulfat beigemengt, welches sich durch Auswaschen nicht entfernen lässt; man digerirt alsdann die Sulfate mit einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat, wodurch sie in Carbonate verwandelt werden, löst letztere nach dem Auswaschen in Salpetersäure und fällt das Blei durch Schwefelwasserstoff (S. 297); das calciumhaltige Filtrat fügt man der Hauptlösung, nachdem das Kupfer aus derselben abgeschieden, zu.

Die Kieselsäure wird bei diesem Verfahren aus dem Verlust bestimmt. Will man sie direct bestimmen, so muss man die Schlacken, da sie meist durch Säuren nur unvollständig zersetzt werden, durch Schmelzen mit Natriumcarbonat aufschliessen. Da jedoch durch den Bleigehalt die Platintiegel leicht angegriffen werden, so kocht man vor-

her das feine Pulver mit Salpetersäure aus, wodurch ein grosser Theil des Bleies entfernt wird, und schmilzt den getrockneten Rückstand mit der vierfachen Menge entwässerten Natriumcarbonats, dem man etwas geschmolzenes und gepulvertes Kaliumnitrat beimischt. Die Abscheidung der Kieselsäure erfolgt in bekannter Weise, nur wendet man zur Lösung Salpetersäure an. Das Filtrat von der Kieselsäure wird mit der zuerst erhaltenen Lösung in Salpetersäure vereinigt; nach Fällung des Kupfers und Bleies werden die übrigen Basen, wie bei der Analyse der Eisenschlacken angegeben, getrennt.

4) *Bleiglätte.* Dieselbe kann die Oxyde des Kupfers, Eisens, Antimons, Wismuths und Zinks, ausserdem Kohlensäure, Kieselsäure, Thonerde und Kalk enthalten. In einem Theile bestimmt man die Kohlensäure durch den Verlust, welchen die Substanz beim Glühen erleidet. Einen anderen Theil löst man in Salpetersäure, wobei Kieselsäure, Silicate (Herdreste) und Bleiantimoniat zurückbleiben. Der abfiltrirte, ausgewaschene und getrocknete Rückstand wird mit einem Gemenge von Natriumcarbonat und Schwefel in einem geräumigen Porcellantiegel bei niederer Temperatur geschmolzen; beim Behandeln der Schmelze mit Wasser bleibt Bleisulfid nebst Silicaten zurück, während Antimon als Sulfosalz in Lösung geht, aus dieser durch verdünnte Salzsäure als Sulfid gefällt und nach S. 282 (bei der Anwesenheit grösserer Mengen Kieselsäure muss das gefällte Antimonsulfid wiederum in kochender Salzsäure gelöst und durch Schwefelwasserstoff gefällt werden) bestimmt wird. Den Rückstand kocht man mit Salzsäure; es geht hierdurch das Bleisulfid in Lösung, welche mit der salpetersauren Lösung vereinigt wird, während die zurückbleibenden Silicate getrocknet und nach dem Glühen gewogen werden. In dem Filtrate von Antimonsulfid ist noch eine kleine Menge Kieselsäure enthalten, welche durch Abdampfen der Flüssigkeit zur Trockne gewonnen wird. Die genaue Bestimmung der Kieselsäure ist jedoch stets mit Schwierigkeiten verknüpft und meist nicht von Wichtigkeit. Aus der Lösung werden Blei durch Schwefelsäure (S. 296), Kupfer und Wismuth durch Schwefelwasserstoff (S. 274), Eisen (nach der Oxydation) durch Ammonhydroxyd (bei grösseren Mengen Eisen und Anwesenheit von Zink muss das gefällte Eisenhydroxyd mehrmals gelöst und durch Ammonhydroxyd gefällt werden, wenn man alsdann nicht die genauere Scheidung des Eisens und Zinks durch Natriumcarbonat und -acetat (S. 288) anwenden will) und Zink aus der ammoniakalischen Lösung durch Schwefelwasserstoff (S. 347) abgeschieden. Kalk und Magnesia, welche sich noch in der Lösung befinden können, werden nach einander durch Ammonoxalat und Natriumphosphat (s. Eisenschlacken) gefällt. Die Analyse wird selbstverständlich durch die Abwesenheit mehrerer der erwähnten Stoffe vereinfacht.

Für technische Zwecke ist es oft von Wichtigkeit, nur den Blei- und Kupfergehalt, welch letzterer für viele Anwendungen schädlich

ist, zu kennen. Die Bestimmung des Bleies erfolgt wie oben. Zur Ermittelung des Kupfergehaltes digerirt man das feine Pulver längere Zeit mit einer Lösung von Ammoncarbonat, wodurch das Kupferoxyd gelöst wird, filtrirt die blaue Lösung ab, dampft sie in der Porcellanschale, indem man von Zeit zu Zeit etwas Ammonhydroxyd zusetzt, auf ein kleines Volumen, darauf in einem gewogenen Porcellantiegel zur Trockne ab, glüht den Rückstand und wägt das zurückgebliebene Kupferoxyd.

5) *Werkblei, Weichblei* s. S. 302.

6) *Hartblei* s. u. Antimon und Blei.

Bleilegirungen.

1) *Zinn und Blei.* 1 bis 2 *g* der Legirung werden in einer tiefen, mit Glasplatte bedeckten Porcellanschale auf dem Wasserbade durch chlorfreie Salpetersäure zersetzt. Da die ausgeschiedene Zinnsäure häufig die Legirung umhüllt und vor weiterer Einwirkung schützt, so entfernt man durch Drücken und Reiben mittelst des Glasstabes dieselbe von der Legirung, so dass neue metallische Oberflächen dem Angriffe der Salpetersäure ausgesetzt werden. Sind keine weiteren metallischen Partikelchen mehr zu erkennen, so dampft man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur vollständigen Trockne ein, befeuchtet noch einmal mit Salpetersäure und wiederholt das Abdampfen. Die trockne Masse befeuchtet man noch einmal mit Salpetersäure, lässt einige Zeit stehen, erhitzt alsdann mit einer grösseren Menge Wasser zum Kochen, filtrirt die Zinnsäure ab und wägt dieselbe nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen. Aus dem Filtrat wird das Blei durch Schwefelsäure gefällt (S. 296). Da die Zinnsäure häufig noch etwas Blei zurückhält, schmilzt man dieselbe bei genauen Analysen mit 3 Thln. entwässertem Natriumcarbonat und 3 Thln. Schwefel in einem geräumigen, gut bedeckten Porcellantiegel. Wenn die Masse vollkommen geschmolzen, der Schwefel verflüchtigt ist, laugt man nach dem Erkalten mit Wasser aus. Das zurückbleibende Bleisulfid wird ausgewaschen und nach dem Trocknen durch gelindes Glühen im Wasserstoffstrom gewogen. Das auf Bleioxyd berechnete Gewicht desselben bringt man von dem der Zinnsäure in Abrechnung.

2) *Bleihaltiges Messing, Bronze* (Zinn, Blei, Kupfer, Zink), Seite 290.

3) *Antimon und Blei* (Hartblei). Man zersetzt die Legirung in einem geräumigen Kolben durch Erwärmen mit Salpetersäure und trennt Blei und Antimon nach S. 299. Ist Zinn vorhanden, so löst sich dasselbe mit dem Antimon als Sulfosalz; Zinn und Antimon werden nach S. 393 getrennt. Häufig enthält die Legirung kleine Mengen Kupfer, Eisen und Zink, welche als Schwefelmetalle beim Bleisulfid bleiben

und nach schon mehrfach erwähnter Methode von demselben und von einander getrennt werden.

4) *Arsen und Blei* (Schrot). Die Trennung des Arsens vom Blei erfolgt in derselben Weise, wie die des Antimons vom Blei; das aus der Lösung in Ammonhydrosulfid durch Salzsäure gefällte Arsensulfid wird durch etwas Kaliumchlorat und Salzsäure gelöst und in der vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirten Lösung durch Magnesiamischung als Ammon-Magnesiumarseniat gefällt; über die Behandlung dieses Niederschlages s. S. 282.

5) *Zinn, Blei, Wismuth* (Rose'sches Metall) s. S. 382.

---

5) Silber.

Uebersicht. Der hohe Werth des Silbers und die Vollkommenheit der metallurgischen Methoden, welche es gestatten, das Silber aus seinen Erzen und Mischungen fast vollständig, so dass nur Spuren der Gewinnung entgehen, auszuziehen, machen es nothwendig, dass die Methoden zur Bestimmung des Silbergehalts durch einen hohen Grad der Genauigkeit ausgezeichnet sind. In der That hat man die üblichen Methoden im Laufe der Zeit so vervollkommnet, dass sie, verhältnissmässig leicht und in kurzer Zeit ausführbar, eine ausserordentliche Schärfe der Resultate gewähren. Sowohl der trockne wie der massanalytische Weg ist in Anwendung; der letztere giebt zuverlässigere und genauere Resultate als die trockne Probe, ist jedoch nicht so allgemein anwendbar wie diese. Namentlich bei sehr kleinem Silbergehalt ist die maassanalytische Methode vollkommen unbrauchbar (da Silberchlorid in geringen Mengen in einigen Salzlösungen löslich ist) und nur die trockne Probe zulässig. Daher wird die letztere, als die allgemeiner anwendbare überall bei Prüfung von Erzen, Hüttenproducten u. s. w. benutzt, während der maassanalytischen Bestimmung des Silbers bei Legirungen (bes. für Münzzwecke), bei Brandsilber und Feinsilber der Vorzug gegeben wird. Da jedoch die meist übliche Methode der Silberbestimmung auf nassem Wege (nach Gay-Lussac) die annähernde Kenntniss des Silbergehalts voraussetzt, so geht derselben häufig die Probe auf trocknem Wege voran.

Das gewichtsanalytische Verfahren der Silberbestimmung (Fällung des Silbers als Silberchlorid und Wägen desselben) ist, wo es sich um regel-

mässige, häufig wiederkehrende und zu wiederholende Bestimmungen handelt, zu langwierig und unbequem; nur in den ostindischen Münzen wird wegen dortiger localer Verhältnisse (u. a. verändern die Normalflüssigkeiten schnell durch Verdunstung ihren Titer) der gewichtsanalytische Weg, in geeigneter Form, als currente Betriebsprobe benutzt. Bei Legirungen aus Kupfer und Silber lässt sich aus dem Volumgewicht der Legirung ein Schluss auf den Silbergehalt ziehen; jedoch bietet eine derartige Methode für gewöhnliche Silberbestimmungen keinen Vortheil. Sie ist nur dann empfehlenswerth, wenn es sich um die Ermittelung des Silbergehalts in einem Gegenstande von besonderem Werth (Kunst- oder archäologischem Werth) handelt, von dem die Entnahme eines Theils zur Analyse nicht zulässig ist.

Entnahme der Durchschnittsprobe. Grosses Gewicht ist auf die Wahl einer richtigen Durchschnittsprobe zu legen, da namentlich die Legirungen selten im Innern und am Rande eine vollständig homogene Zusammensetzung besitzen. In verschiedenen Probirstätten sind daher behufs Erlangung richtiger Durchschnittsproben besondere durch die Praxis bewährte Specialvorschriften gegeben; über deren allgemeinen Charakter s. S. 251. In Klausthal wird beispielsweise das Werkblei, bevor man dasselbe zur Entsilberung durch Zink an eine andere Hütte liefert, in eisernen Kesseln eingeschmolzen und es wird dann von jeder Kesselfüllung (circa 250 Ctr.) nach Entfernung des Abzugs eine Schöpfprobe genommen. Der während eines jeden Monats erfolgte Abzug wird gesaigert; von dem dabei erhaltenen Blei nimmt man eine Probe und ebenso von dem gesaigerten Abzug. Das silberhaltige Blei wird auf Silber, der Abzug auf Blei und Silber untersucht. Nach den erhaltenen Resultaten ermittelt man den Kaufwerth.

Vom Silber (Blicksilber und Feinsilber) werden meist Granalien dargestellt, aus denen man die Proben entnimmt. Vergl. auch Kerl, Probirkunst 1866, S. 12. Häufig wird das auf trocknem Wege erhaltene Silber auch noch auf einen Goldgehalt (S. 320 u. 332) untersucht.

Rohstoff (Silbererz). Uebersicht. Die Untersuchung der Erze auf ihren Gehalt an Silber geschieht auf trocknem oder auf nassem Wege.

Silberproben auf trocknem Wege. Von den Proben auf trocknem Wege wird am häufigsten die sogenannte Ansiedeprobe angewandt; sie ist der allgemeinsten Anwendung fähig und giebt die genauesten Resultate. Auf amerikanischen Hüttenwerken wird die leichter ausführbare und billigere Tiegelprobe vorgezogen. Ueber den Werth beider Methoden vergl. Arents, Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1867, S. 85; M. Fournet, ibid. 1867, S. 102; Richter u. Hübner, ibid. 1874, S. 68.

Bei Erzen, welche sehr reich an Blei sind, kann man die Bleiprobe mit der Silberprobe combiniren. Dies Verfahren giebt jedoch nicht so genaue Resultate, wie die Ansiedeprobe.

Ansiedeprobe. Ein Probircentner Erz (3 bis 5 g) wird mit Blei in einem Tiegel bei Luftzutritt verschmolzen. Indem sich das Blei zunächst zum Theil oxydirt, befördert das Bleioxyd die Oxydation der im Erze enthaltenen Schwefelmetalle und verbindet sich mit den gebildeten Oxyden zu einer Schlacke. Das Silber allein wird nicht oxydirt und schmilzt mit dem übrigen nicht oxydirten Blei zu einem Regulus zusammen. In den meisten Fällen setzt man, um die Schlackenbildung zu befördern und den Tiegel vor Zersetzung zu schützen, Borax oder Glas zu, deren Menge sich nach der Natur der Erze richtet. Die Menge des zugesetzten Bleies sowie des Borax ist nächst der richtigen Regulirung der Temperatur von grossem Einfluss auf das Gelingen der Probe. Wendet man zu wenig Blei an, so gelingt die Oxydation der Schwefelmetalle nicht vollständig; nimmt man zuviel Blei, so erhält man einen zu grossen Bleiregulus, dessen späteres Abtreiben zuviel Zeit erfordern würde und mit Verlusten verknüpft sein könnte. Desgleichen ist ein Ueberfluss von Borax schädlich, da durch zu frühzeitige und reichliche Schlackenbildung die weitere Oxydation des Probegutes verhindert wird. In allen Fällen, in denen ein grösserer Zusatz von Borax erforderlich ist (bei sehr strengflüssigen Oxyden) setzt man anfangs nur eine kleine Menge Borax zu, den Rest erst später nach dem Einschmelzen. Kerl hat in seiner Probirkunst, 1866, S. 247, in einer Tabelle die verschiedenen Beschickungsverhältnisse für häufiger vorkommende Erze, Hüttenproducte und Legirungen zusammengestellt.

Die Einfüllung der Mischung in die Tiegel geschieht gewöhnlich auf die Weise, dass zunächst das abgewogene Probirgut mit der Hälfte des anzuwendenden Bleies und dem Borax (von welchem man eventuell auch später einen Theil zusetzt) in einem aus Chamottemasse bestehenden Ansiedescherben, welcher die Form der Bleischerben (Fig. 71 auf S. 255) mit etwas dickerem Boden und Rande besitzt, gemengt wird; hierauf wird das übrige Blei zugesetzt. Das Blei, welches möglichst silberfrei oder dessen Silbergehalt wenigstens bekannt sein muss, braucht nicht gewogen zu werden; es genügt, dasselbe mit Löffeln, welche ein bestimmtes Quantum fassen, abzumessen. Die Tiegel setzt man mittelst einer Zange in die glühende Muffel eines Muffelofens, deren Oeffnung zunächst durch vorgelegte Kohlen verschlossen wird. Der Inhalt des Tiegels kommt bald in Fluss; sobald die Oberfläche eben geworden und die Schlackenbildung anfängt, was in der Regel nach 15 bis 20 Minuten der Fall ist, öffnet man die Muffel, wodurch der Luft Zutritt gewährt und die Temperatur etwas erniedrigt wird; in dieser Schmelzperiode geht die Oxydation des Bleies und Erzes, sowie die Verschlackung der fremden Metalloxyde vor sich. Die Oxydation ist vollendet, wenn

der Bleiregulus von der Schlacke vollständig bedeckt ist, so dass eine weitere Oxydation des Bleies nicht mehr erfolgt. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist (nach etwa $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde), wird die Muffelöffnung wieder verschlossen und der Tiegel kurze Zeit stärker erhitzt, damit etwa vertheilte Bleikügelchen sich mit dem Hauptregulus vereinigen können. Man lässt darauf den herausgenommenen Tiegel entweder erkalten und trennt das Blei von der Schlacke und dem Tiegel mit dem Hammer; oder man giesst den Inhalt des Tiegels, so lange derselbe noch flüssig ist, auf ein Giessblech (ein eisernes, mit zur Aufnahme der einzelnen Proben bestimmten Höhlungen versehenes Blech), wodurch das Erkalten beschleunigt wird; die Höhlungen sind, damit die Masse nach dem Erkalten sich nicht festsetzt, mit Kreide ausgestrichen. Die Eigenschaften der Bleikönige, ihr Verhalten beim Hämmern u. s. w. sowie das Aussehen der Schlacken geben Aufschluss darüber, ob die Proben gelungen sind.

Es folgt nun die zweite, grössere, Operation, das Abtreiben des Bleies; dieselbe wird in besonderen porösen Gefässen, den sogenannten Capellen, welche man aus Knochenasche in den Laboratorien selbst herstellt, ausgeführt. Mehrere derartige Capellen werden in den mittleren Theil der Muffel eingesetzt und zum Rothglühen erhitzt; alsdann bringt man mittelst einer Zange die Bleikörner in die Capellen, schliesst die Muffelöffnung durch vorgelegte Kohlen und giebt starke Gluth, damit das Blei einschmilzt. Sobald das sich anfangs auf dem Blei bildende Häutchen verschwunden, die Oberfläche desselben klar geworden ist, öffnet man die Muffelöffnung. Nun beginnt das eigentliche Treiben; das Blei geräth in rotirende Bewegung und oxydirt sich an der Oberfläche zu Glätte, welche geschmolzen nach dem Rande der Capelle zu herunterfliesst und sich in die Masse derselben einzieht. Während der ganzen Zeit muss die Temperatur möglichst sorgfältig regulirt werden; bei richtiger Leitung der Operation geht der von der Schmelze aufsteigende Rauch etwas in die Höhe und wird dann seitwärts getrieben; das Metall ist ferner von einem schmalen, dunkleren Glätterande umgeben und es bildet sich am Rande der Capelle die sogenannte Federglätte. Ist die Temperatur zu hoch, so steigt der Bleirauch gerade in die Höhe; bei zu niedriger Temperatur treibt er gleich über den Rand der Capelle hin. Ist das Bleioxyd vom Silber abgeflossen, so entsteht im letzten Augenblick durch die äusserst dünne, das Silber bedeckende Schicht Bleioxyd ein schönes Farbenspiel, „der Silberblick", nach dessen Aufhören das Korn schliesslich ganz ruhig und dunkel erscheint. Dies ist das Ende der Operation. Schon vorher, wenn die Glättetropfen eine besondere Grösse erreicht haben und sich vielfach berühren und durchkreuzen, muss, damit das schwerer schmelzbare Silber schmilzt und in Fluss bleibt und das Bleioxyd vollständig in die Capelle einzieht, das Feuer verstärkt werden. Sofort nach dem Verschwinden des Silberblicks zieht man die Capellen in den vorderen kälteren Theil der Muffel, da sonst bei Erhöhung

der Temperatur durch Verflüchtigung von Silber, sowie durch Absorption von Sauerstoff, welchen das Silber beim Erkalten wieder herausstösst (Spratzen des Silbers), Verluste entstehen können. Nach dem Erkalten werden die Silberkörner mit einer scharfen Zange aus der Capelle herausgestochen, an der Oberfläche reingebürstet und gewogen. Das Korn muss vollkommen glänzend an der Oberfläche sein und an der Unterfläche die reine Silberfarbe, wenn auch matt, zeigen.

Meist werden zwei Proben, Probe und Gegenprobe, gleichzeitig ausgeführt. Von silberreicheren Substanzen nimmt man sogar mehrere Proben, um einen richtigen Durchschnitt zu erhalten. Bei Probirgut, welches sehr arm an Silber ist, schmilzt man die von mehreren Proben erhaltenen Könige zusammen und treibt gemeinsam ab.

Obgleich die Probe allen an dieselbe gestellten Anforderungen entspricht, so giebt sie doch stets etwas zu geringe Resultate. Es rührt dies von den Silberverlusten her, welche theils durch mangelhafte Beschaffenheit der Capellen, theils durch Verflüchtigung von Silber verursacht werden, wenn die Temperatur während des Abtreibens zu hoch oder letzteres zu lange fortgesetzt wird. Diesen Verlust vernachlässigt man meist, zumal er durch den Umstand, dass das erhaltene Silberkorn nicht chemisch rein ist, wenigstens theilweise ausgeglichen wird.

Tiegelprobe. Diese in Deutschland wenig übliche Probe unterscheidet sich im Wesentlichen von der Ansiedeprobe dadurch, dass das Bleioxyd, welches sich bei letzterer aus dem metallischen Blei erst bildet, direct als solches (Glätte) dem Erze zugesetzt wird. Ein Zusatz von schwarzem Fluss hat den Zweck, einen Theil der Glätte zu Metall zu reduciren. Zur Verschlackung der Erden dient ein Zusatz von Borax. Die Probe giebt nach Richter und Hübner keine genaueren Resultate als die Ansiedeprobe, trotzdem grössere Mengen zur Untersuchung angewandt werden. Durch diesen letzteren Umstand, die Anwendung grösserer Probemengen, wird jedoch der Vortheil erzielt, dass Ungleichheiten in der Zusammensetzung der Probesubstanz besser ausgeglichen werden können, was z. B. bei solchen Erzen, welche metallisches Silber oder Silberverbindungen eingesprengt enthalten, von Belang ist.

Zu Guanaxuoto in Mexico führt man (nach Richter und Hübner) die Probe in folgender Weise aus: 20,733 g (die dortige Einheit) des Erzes werden mit 66 g Glätte, 66 g Natriumcarbonat und 3 g Kohle gemischt und in einem Thontiegel von 45 mm oberem und 30 mm unterem Durchmesser bei 145 mm innerer und 165 mm äusserer Höhe mit 20 g Kochsalz bedeckt. 40 derartig beschickte Tiegel werden gleichzeitig auf den Rost eines Windofens gestellt, der 0,10 bis 0,15 m hoch mit glühenden Holzkohlen bedeckt ist, so dass sämmtliche Tiegel auf dem Roste zu stehen kommen, aber nicht von Kohlen umgeben sind. Die Proben werden bei geöffnetem Deckel des Windofens langsam eingeschmolzen, worauf man einige Kohlen zugiebt, den Deckel schliesst, $^1/_2$ Stunde lang schmilzt und dann die Probe

erkalten lässt. Das Abtreiben des Bleies erfolgt bei höherer Temperatur, als in Deutschland, und ohne auf die üblichen Vorsichtsmaassregeln, Regulirung der Temperatur u. s. w., besonderes Gewicht zu legen. Der Silbergehalt der Bleiglätte wird gleichzeitig durch Reduction von 66 g derselben und Abtreiben des erhaltenen Bleikornes bestimmt und in Abzug gebracht.

Zum Probiren von Krätzen ist folgendes Verfahren empfohlen: 20 g eines Gemenges aus gleichen Theilen Boraxglas und Weinstein werden in einem hessischen Tiegel mit 20 g Glätte überdeckt; man dreht den Tiegel, so dass etwas Glätte an den vorher angehauchten Wänden haftet fügt 15 g Pottasche und 25 g Probirgut hinzu, rührt mit einem Spatel gut um, bedeckt das Gemenge mit 10 g Soda und einer Schicht von Kochsalz und streut noch ringsum an die Tiegelwände 5 g Bleiglätte. Die Hitze wird allmälig gesteigert; wenn alles in dünnem Fluss ist, wird der Tiegel herausgenommen und der nach dem Erkalten von der Schlacke befreite König abgetrieben. Den Silbergehalt der Bleiglätte bestimmt man gleichzeitig und bringt ihn in Abzug.

Bleiprobe. Bei silberarmen und bleireichen, besonders oxydischen Substanzen kann die Bleiprobe mit der Silberprobe in der Weise vereinigt werden, dass man die Substanz zunächst nach Seite 293 zu einem Bleiregulus verschmilzt und letzteren alsdann abtreibt.

Legirungen, welche bereits viel Blei enthalten (Werkblei), werden ohne Weiteres direct auf der Capelle abgetrieben; anderen Legirungen wird ein Bleizusatz gegeben, dessen Grösse von der Menge der mit dem Silber legirten Metalle, insbesondere des Kupfers, abhängig ist. Es muss daher, um die Menge des zuzusetzenden Bleies feststellen zu können, der ungefähre Silbergehalt vorher schon bekannt sein oder durch eine Vorprobe ermittelt werden. Es geschieht dies entweder durch ein vorläufiges Abtreiben mit 16 Thln. Blei oder durch die Strichprobe. Zur Ausführung der letzteren bedient man sich einer Reihe von Stäben aus Legirungen mit verschiedenem aber bekanntem Silbergehalt. Jeder derselben giebt auf einem für diesen Zweck geeigneten Schiefersteine einen Strich von verschiedenfarbiger Nüance. Aus der Farbennüance, welche der durch die zu prüfende Legirung erzeugte Strich auf dem Schiefer zeigt, lässt sich daher bei einiger Uebung ein Schluss auf den ungefähren Silbergehalt ziehen.

Fast stets wird jedoch für die Untersuchung von Legirungen (wofern das Silber einen wesentlichen Bestandtheil derselben bildet) die maassanalytische Probe vorgezogen; die Probe auf trocknem Wege kann alsdann als Vorprobe benutzt werden.

Löthrohrprobe. Ueber diese, welche besonders beim Silber zu einem hohen Grade der Vollkommenheit ausgebildet ist, siehe Plattner, Probirkunst mit dem Löthrohr, 5. Aufl., von Th. Richter, S. 504.

Silberproben auf nassem Wege.

Maassanalytische Bestimmung des Silbers. Uebersicht. Gay-Lussac hat zuerst das Princip der volumetrischen Analyse zur Bestimmung des Silbers angewandt und das einzuschlagende Verfahren bis in die kleinsten Details mit so vollkommener Meisterschaft ausgearbeitet, dass dasselbe mit nur unwesentlichen Modificationen noch bis auf den heutigen Tag in den Münzen und auch in der hüttenmännischen Praxis allgemein eingeführt ist. (Gay-Lussac, Vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren, aus dem Französischen übersetzt von J. Liebig, Braunschweig, 1833. Siehe auch über die Theorie des Verfahrens und einige Modificationen: Mulder, Silberprobirmethode, aus dem Holländischen übersetzt von Dr. Grimm; Leipzig, 1857.)

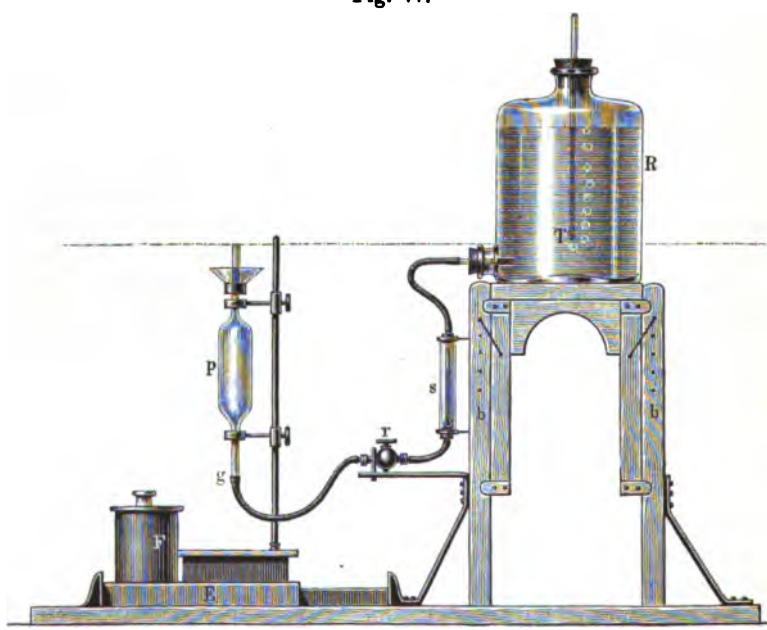
Das Princip des Verfahrens ist folgendes: Die genau abgewogene Menge der Substanz wird in Salpetersäure gelöst; zu der Lösung lässt man aus einer Bürette so lange Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt zufliessen, bis durch den letzten Tropfen kein Silberchlorid mehr gefällt wird. Die Ausführung des Verfahrens (s. später) erfordert aber viele Vorsichtsmaassregeln und besondere Apparate; es wird dies durch den Umstand veranlasst, dass man, um das Ende der Reaction deutlich erkennen zu können, die Flüssigkeit stets vor dem Zusatz eines neuen Tropfens der Titerlösung sich vollständig klären lassen muss, was durch Schütteln beschleunigt wird. Da jedoch bei Lösungen von unbekanntem Silbergehalt hierdurch das Verfahren äusserst zeitraubend und langwierig werden würde, so bestimmt man durch eine Vorprobe, entweder durch Cupellation oder durch einen Titrationsversuch, bei welchem man statt einzelner Tropfen gleich ganze Cubikcentimeter zufliessen lässt, zunächst annähernd den Silbergehalt. Von der Substanz wägt man alsdann soviel ab, dass zu der Ausfällung des Silbers wenig mehr als 100 ccm der Normallösung nothwendig sind, lässt zu der Lösung auf einmal 100 ccm aus einer genau soviel fassenden Pipette zufliessen und führt alsdann mit einer verdünnteren Kochsalzlösung die Titration zu Ende, was bei gut ausgeführter Vorprobe in kurzer Zeit geschehen kann. Der Umstand, dass die Gay-Lussac'sche Probe bei schlecht ausgeführter Vorprobe sehr langwierig werden kann, hat Volhard veranlasst, eine maassanalytische Probe (Liebig's Annalen CXC, 1; Volhard, Titrirmethode mit Ammonrhodanid, Leipzig 1878) vorzuschlagen, welche vor der Gay-Lussac'schen den Vorzug hat, dass die Endreaction durch eintretende Färbung leicht erkennbar ist, so dass die Vorprobe und das ermüdende Schütteln der Lösung nach dem Zusatze jedes Tropfens wegfallen. Da ausserdem die Resultate, welche nach der Volhard'schen Methode erzielt werden, den nach der Gay-Lussac'schen Methode erhaltenen an Schärfe nicht nachstehen (s. Lindemann, Berg- und hüttenmännische Zeitung 1876, S. 333; Dingl. pol. J. CCXXII, 66), so ist erstere in einigen Hüttenlaboratorien (so z. B. in Oker) bereits als currente Betriebsprobe eingeführt.

Methode nach Gay-Lussac. (Normalflüssigkeiten.) Es sind folgende nothwendig: a. Normalkochsalzlösung von der Stärke, dass 100 ccm genau 1 g chemisch reines Silber, in Salpetersäure gelöst, ausfällen, b. Zehntelnormalsilberlösung, von welcher 1000 ccm 1 g ausfällen, und c. Zehntelnormalsilberlösung, welche in einem Liter Flüssigkeit genau 1 g Silber (1 g Silber wird in 7 bis 8 Thln. Salpetersäure gelöst und die Lösung auf 1 l verdünnt) enthält, so dass eine abgemessene Menge dieser Lösung ein gleiches Volumen der Zehntelkochsalzlösung vollständig ausfällt. Die Anfertigung und Rectification der Kochsalzlösung geschieht in folgender Weise: Mehrere Liter einer in der Kälte gesättigten Lösung von Natriumchlorid (welche in 100 ccm 31,84 g enthält) werden mit der leicht zu berechnenden Menge Wasser bis zu der verlangten Stärke verdünnt; einen kleinen Theil dieser Flüssigkeit verdünnt man mit der neunfachen Menge Wasser und erhält so die (vorläufige) Zehntelnormallösung. Gleichzeitig löst man zweimal 1 g chemisch reines Silber in Salpetersäure, lässt zu jeder Probe in der nachher zu besprechenden Weise 100 ccm der eben erwähnten Kochsalzlösung zufliessen, schüttelt tüchtig um und setzt der einen Flüssigkeit einen Tropfen der Zehntelsilberlösung, der anderen einen Tropfen der Zehntelkochsalzlösung zu. Entsteht durch die erstere eine Trübung, so war die Lösung zu concentrirt, im anderen Falle zu verdünnt. In später zu besprechender Weise ermittelt man die Menge der Zehntel- (Kochsalz- oder Silber-) Lösung, welche zur vollständigen Ausfällung nothwendig ist; eine einfache Rechnung ergiebt alsdann die Menge Wasser, resp. gesättigte Kochsalzlösung, welche behufs Richtigstellung des Gehalts zuzusetzen ist. Mit der so erhaltenen Lösung wiederholt man den Versuch noch einmal. Von der richtig gestellten Lösung entnimmt man einen kleinen Theil und verdünnt denselben mit der neunfachen Menge Wasser, um die Zehntelnormallösung zu erhalten. Da der Gehalt der Flüssigkeiten mit wechselnder Temperatur sich ändert, so nimmt man meistens eine Temperatur von 15° als Normaltemperatur an und bringt, wenn man bei anderen Temperaturen arbeitet, Correcturen auf Grund von zu diesem Zweck angefertigten Tabellen an. Man kann den Gehalt der Normallösung auch auf die Weise corrigiren, dass man gleichzeitig mit der Ausführung der Probe, durch 1 g chemisch reines Silber in Salpetersäure gelöst, den Gehalt der Lösungen von Zeit zu Zeit feststellt.

(Apparate.) Die Gay-Lussac'sche Methode lässt sich mit den gewöhnlichen im Laboratorium zur Ausführung von Maassanalysen üblichen Apparaten, Büretten und Pipetten ausführen; doch sind in den Münzen, in welchen fortwährend eine grosse Anzahl von Proben ausgeführt wird, zur Erleichterung der Arbeit und auch zur Erzielung genauerer Resultate besondere Apparate in Anwendung. Aus der Reihe mehrfach modificirter Apparate, welche zur Aufbewahrung der Normalflüssigkeit und zur Füllung und Entleerung der Pipette dienen, mag

hier nur der von Sire in Verbindung mit der Stas'schen Pipette erwähnt werden, welcher durch Einfachheit, leichte Handhabung und Billigkeit ausgezeichnet, in einigen Münzen jetzt eingeführt ist. *R* ist der Behälter für die Kochsalzlösung; durch den gut schliessenden Kork geht eine Glasröhre *T*, deren unteres Ende im gleichen Niveau steht mit dem oberen Rande einer Stas'schen 100-ccm-Pipette *p*. Oeffnet man den Hahn *r*, so fliesst die Flüssigkeit durch den kleinen Cylinder *s*, in welchem sich ein Thermometer befindet, zur Pipette und füllt dieselbe genau bis zur Spitze an. Sowohl die Flasche *R* wie die Pipette *p* sind durch geeignete Stative auf- und abwärts verstellbar. Ist die Pipette bis zur obersten Spitze gefüllt (gewöhnlich stellt man den Apparat so ein, dass einige Tropfen in das angeschmolzene trichterförmige Gefäss überfliessen und die Flüssigkeit oben einen kleinen Meniskus bildet), dreht man den Hahn *r* zu, verschliesst die Pipette mit dem Zeigefinger der linken Hand, nimmt vorsichtig den Gummischlauch unten bei *g* ab,

Fig. 77.



führt mittelst des Schlittens *E* die kleine Flasche *F*, welche die Silberlösung enthält, unter die Pipette und entleert dieselbe durch Wegziehen des Fingers. Die Flasche wird an die numerirte Stelle des Schüttelapparates (Fig. 78) gestellt, während die Pipette für die folgende Probe von Neuem gefüllt wird.

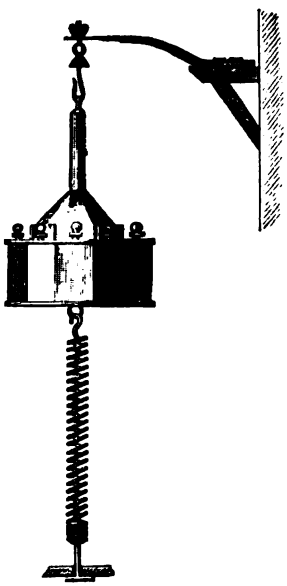
Von anderen für denselben Zweck angewandten Apparaten seien noch erwähnt der ursprüngliche Apparat von Gay-Lussac, ferner die Appa-

rate von Mohr und von Lill v. Linienbach, Berg- und hüttenmännische Zeitung N. F. Bd. XVI, S. 56.

Der Gay-Lussac'sche Schüttelapparat (Fig. 78), welcher bei gleichzeitiger Ausführung einer grösseren Anzahl von Proben angewandt wird, besteht aus einem eisernen mit 12, zur Aufnahme der Flaschen dienenden, Fächern versehenen Träger, welcher oben an einer Feder aufgehängt ist und unten durch eine Spiralfeder festgehalten wird. Die Function des Apparates ist leicht verständlich. Ein anderer zweckmässiger Schüttelapparat ist von Mulder angegeben.

(Ausführung der Probe.) Nachdem der Silbergehalt der Probe annähernd (bis auf $^1/_2$ Procent genau) bestimmt ist, wägt man so viel ab, dass in der zur Probe benutzten Menge unter Zugrundelegung des Resultats der Vorprobe einige Milligramme mehr als 1 g chemisch reines Silber enthalten sind. Für die auf Grund der verschiedenen Silbergehalte abzuwägenden Mengen der Legirung hat Gay-Lussac, um die, wenn auch einfache, so doch bei einer grösseren Anzahl von Proben lästige Rechnung zu umgehen, eine Tabelle angegeben. Man wägt eine etwas grössere Menge der Legirung deswegen ab, weil man vorzieht, die Ausfällung später lieber mit Zehntelkochsalzlösung als mit Zehntelsilberlösung vorzunehmen, da sich in letzterem Falle der Niederschlag schlecht absetzt. Die abgewogene Menge der Legirung wird in einem Fläschchen, welches 10 bis 12 ccm Salpetersäure (vom Volumgewicht 1,2) enthält, im Wasserbade aufgelöst. Häufig verfährt man hierbei auf die Weise, dass man die Flaschen in einen Behälter, welcher mit numerirten Fächern versehen ist, setzt und diesen in warmes Wasser stellt. Ist die Auflösung erfolgt, so bläst man mittelst eines kleinen Blasebalges die im Lösegefäss befindliche salpetrige Säure hinweg, bringt alsdann die Flaschen der Reihe nach unter die gefüllte Pipette (Fig. 77), lässt in jede auf die beschriebene Weise 100 ccm der Kochsalzlösung fliessen, verschliesst sie mit einem Stöpsel und schüttelt sie kräftig oder stellt sie in die zugehörigen Fächer des Schüttelapparats (Fig. 78). Um die Silberlösung vor dem Einflusse des Lichtes zu schützen, werden, obgleich der hierdurch entstehende Fehler unerheblich ist, die Flaschen in schwarze Blechbehälter gestellt. Sobald sich die Flüssigkeit geklärt hat, lässt man aus einer Pipette 1 ccm Zehntelkochsalzlösung zufliessen;

Fig. 78.



entsteht eine Trübung, so bringt man die verschlossene Flasche in den Schüttelapparat und wiederholt den Zusatz von 1 ccm Zehntelkochsalzlösung so lange, bis keine Trübung mehr entsteht. Da in letzterem Falle der letzte Cubikcentimeter zuviel zugesetzt ist, so bringt man diesen gar nicht mehr und den vorhergehenden Cubikcentimeter nur halb in Rechnung. Ist durch den ersten Cubikcentimeter keine Trübung erfolgt, so reichten die 100 ccm Normallösung entweder gerade zur Fällung aus, oder es ist durch dieselben der Zeitpunkt der Ausfällung schon überschritten worden. In letzterem Falle führt man die Probe, wenn man es nicht vorzieht, dieselbe von Neuem zu machen, mit Zehntelsilberlösung zu Ende. Auch hier geben Tabellen sofort den nöthigen Anhalt, um aus den verbrauchten Cubikcentimetern der Zehntelkochsalz- oder Silberlösung den Silbergehalt ohne Rechnung ermitteln zu können. Ueber Correcturen, welche wegen der Temperatur anzubringen sind, s. S. 315.

Abgesehen von dem Einfluss der Temperatur auf die Normallösung besitzt die Methode noch eine Fehlerquelle, welche dadurch veranlasst wird, dass Spuren des Silberchlorids in dem sich bildenden Natriumnitrat gelöst bleiben. Wenn man die Lösungen genau abgewogener Mengen Natriumchlorids und Silbernitrats in vollkommen äquivalenten Verhältnissen mit einander mischt, so erhält man eine Flüssigkeit, in welcher sowohl auf Zusatz von Natriumchlorid wie von Silbernitrat noch eine deutliche Trübung entsteht. Dieser Fehler wird durch eine Controlprobe mit reinem Silber ausgeglichen unter der Voraussetzung natürlich, dass dieselbe unter denselben Bedingungen wie die Hauptprobe erfolgt, insbesondere dass in beiden Fällen die Austitrirung entweder mit Zehntelkochsalzlösung oder mit Zehntelsilberlösung ausgeführt wird. Stas empfiehlt die Anwendung von Natriumbromid an Stelle von Natriumchlorid, da Silberbromid sich nicht, wie Silberchlorid, in Natriumnitrat löse.

Von fremden Metallen übt besonders Quecksilber einen nachtheiligen Einfluss, da bei Anwesenheit von Quecksilberoxydul in der Lösung Quecksilberchlorür gefällt wird, während Hydrargyrinitrat bedeutende Mengen von Silberchlorid löst. Soll daher eine Quecksilber enthaltende Legirung oder Verbindung nach dem Verfahren von Gay-Lussac probirt werden, so ist es nothwendig, das Quecksilber vorher durch Glühen zu entfernen. Desgleichen ist bei Anwesenheit grösserer Mengen von Blei, wegen der Schwerlöslichkeit des Bleichlorids, die Probe nicht anwendbar. Auch Wismuth kann als basisches Chlorid ausfallen. Für solche Legirungen, welche Zinn, Gold, Antimon, Blei u. a. enthalten, haben Levol (Dingl. pol. J. CXXXVII, 441) und Mascazzini (Dingl. pol. J. CXLIII, 344) Modificationen vorgeschlagen.

Ueber die Ausführung der Gay-Lussac'schen Probe mit den gewöhnlichen maassanalytischen Apparaten des Laboratoriums vergl. Mohr, Titrirmethoden, und Fresenius, Lehrbuch der quantitativen Analyse, 6. Aufl., S. 302.

Volhard's Silberprobe mittelst Ammonrhodanid. Wenn man in eine saure Lösung von Silbernitrat, der man eine Lösung von Ferrisulfat zugesetzt hat, eine Lösung von Ammonrhodanid fliessen lässt, so entsteht ein dicker, käsiger, in verdünnten Säuren unlöslicher weisser Niederschlag von denselben äusseren Eigenschaften, wie das Silberchlorid. Sobald alles Silber als Silberrhodanid ausgefällt ist, färbt sich die Flüssigkeit durch Bildung von Eisenrhodanid roth. Es dient daher bei dieser Probe nicht die Klärung der Flüssigkeit, sondern die bleibende Röthung derselben als Endreaction. Da die Röthung der Eisenoxydsalze durch Kaliumrhodanid eine äusserst empfindliche Reaction und das Silberrhodanid ebenso unlöslich ist, wie das Silberchlorid, so giebt die Methode äusserst scharfe Resultate. Bedingung ist hierbei die Abwesenheit von salpetriger Säure und die Ausführung der Operation in der Kälte, da anderenfalls das Ammonrhodanid Zersetzung erleidet.

(Normallösung.) Dieser giebt man zweckmässig eine solche Stärke, dass 100 ccm $\frac{1}{2}$ g Silber entsprechen. Man bereitet eine derartige Normallösung (da das hygroskopische Ammonrhodanid sich nicht leicht abwägen lässt) auf die Weise, dass man sich eine Lösung von beliebiger, aber stärkerer Concentration herstellt, deren Wirkungswerth auf gewogene Mengen reinen Silbers feststellt und dann mit der berechneten Menge Wasser verdünnt. Der Gehalt der so hergestellten Flüssigkeit wird alsdann durch einen neuen Versuch controlirt resp. corrigirt. Das angewandte Ammonrhodanid muss frei von Chlor sein.

(Ausführung.) Um den Silbergehalt in einer Legirung zu bestimmen, löst man 1 g derselben in 10 bis 20 ccm Salpetersäure (vom Volumgew. 1,2), verjagt durch Verdampfen die salpetrige Säure, verdünnt auf circa 200 ccm, setzt 5 ccm einer Lösung von Eisenammoniakalaun oder Ferrisulfat (welche in einem Liter etwa 50 g Eisenoxyd enthält) hinzu und lässt aus einer Bürette unter fortwährendem Umschwenken oder Rühren die Lösung des Ammonrhodanids zufliessen. Ist die Lösung vor dem Zusatze des Ammonrhodanids etwas gefärbt, so setzt man noch ein wenig Salpetersäure hinzu, wodurch die Farbe verschwindet. Jeder niederfallende Tropfen erzeugt einen anfangs rothgefärbten Niederschlag, dessen Färbung aber beim Umrühren sofort verschwindet. Man wendet vortheilhaft 100 ccm fassende, in $\frac{1}{5}$ ccm getheilte Büretten an und beendet den Versuch zur Erzielung schärferer Resultate mit Zehntelsilberlösung und Zehntelammonrhodanidlösung, welche man aus engen, getheilten Pipetten zufliessen lässt. Man lässt zunächst aus der Bürette, bis zum Eintritte einer schwachen bleibenden Röthung zufliessen, entfärbt die Flüssigkeit durch Zehntelsilberlösung und titrirt mit Zehntelrhodanlösung bis zum Wiedereintritt der Rothfärbung. Die Reaction ist so scharf und sicher, dass man nie über einen Tropfen mehr oder weniger im Zweifel sein und bei öfterer Wiederholung des Versuchs stets die gleiche Menge Normallösung gebrauchen wird.

Die Legirung kann bis zu 70 Proc. Kupfer enthalten, ohne dass die Genauigkeit der Bestimmung beeinträchtigt wird. Bei geringerem Silber-

gehalt setzt man der Legirung eine genau abgewogene Menge chemisch reinen Silbers zu oder man titrirt bis zur deutlichen Rothfärbung zu Ende, ohne abzulesen, lässt das Silberrhodanid sich absetzen, hebt die klare Flüssigkeit mit einem Heber ab, zersetzt und löst den Niederschlag durch Kochen mit Schwefelsäure unter nachherigem Zusatze von Salpetersäure und titrirt die jetzt erhaltene Silberlösung, in der nur wenig Kupfer enthalten ist, nach dem Erkalten und nach Zusatz von Eisenlösung, wie oben. In letzterem Falle erhält man etwas zu viel Silber, da durch die Schwefelsäure etwas Ammonrhodanid zersetzt wird. Will man diesen Fehler vermeiden, so fällt man vor dem Titriren die Schwefelsäure durch eine Lösung von Bariumnitrat aus. Das erstere Verfahren, Zusatz von Silber, ist jedoch der Einfachheit halber vorzuziehen. Nickel und Kobalt beeinträchtigen zwar etwas die Schärfe der Endreaction, sind jedoch bei einiger leicht zu erreichender Uebung in der Erkennung der Farbenübergänge ohne Einfluss auf das Resultat. Quecksilber muss wie bei der Gay-Lussac'schen Probe vorher entfernt werden. Sonst bildet nur noch die Anwesenheit von Palladium ein Hinderniss für die Anwendung der Methode.

Selbstverständlich lässt sich in allen denjenigen Fällen, in denen fortdauernd eine grosse Anzahl von Silberproben zu machen ist, wie in Münzen, die Volhard'sche Probe mit denselben Apparaten wie die Gay-Lussac'sche ausführen. Sogar die Gay-Lussac'schen Tabellen zur Berechnung des Silbergehalts sind hier ebenso anwendbar, da ja der Wirkungswerth der Ammonrhodanidlösung derselbe ist wie der der Kochsalzlösung.

Die Volhard'sche Probe ist u. a. im Hüttenlaboratorium zu Oker a. H. als Betriebsprobe eingeführt (s. Lindemann, Berg- und hüttenmännische Zeitung 1876, S. 333). Es wird dort statt des Ammoniumrhodanids Kaliumrhodanid als Normalflüssigkeit genommen; die Stärke derselben ist so eingerichtet, dass 100 ccm 1 g Silber entsprechen. Unter Benutzung der Volhard'schen Probe bestimmt man dort im goldhaltigen Blicksilber Gold und Silber in folgender Weise. 10 g des güldischen Silbers werden in einem Kolben mit langem Halse und von birnförmiger Gestalt, welcher 200 bis 250 ccm fasst, in 50 ccm Salpetersäure (Vol.-Gew. 1,2) auf dem Sandbade gelöst. Man verdünnt hierauf mit destillirtem Wasser, lässt das ausgeschiedene Gold sich vollständig absetzen, giesst die klare Lösung ohne Verlust in eine Literflasche, digerirt den Rückstand noch einige Male mit Salpetersäure, bringt sämmtliche Flüssigkeitsmengen nebst dem Waschwasser durch Decantation in den Literkolben, den man bis zur Marke mit Wasser füllt. Man füllt darauf den Lösekolben bis zum Rande mit Wasser, kippt denselben in einem Porcellantiegel um, so dass das Gold in denselben fällt, entfernt den darüber mit Wasser gefüllten Kolben, giesst das im Tiegel befindliche Wasser vom Golde ab und trocknet letzteres bei mässiger Temperatur. Von der Silberlösung nimmt man mittelst Pipette 50 ccm, bringt dieselben in ein

Becherglas und bestimmt den Gehalt, wie oben erwähnt. Um die von der Ungenauigkeit der Messgefässe herrührenden Fehler zu vermeiden, werden zur Titerstellung, wie zur Ausführung der Probe stets dieselben Literkolben, Büretten und Pipetten benutzt. Der Titer der Lösung des Kaliumrhodanids bleibt auch nach längerer Zeit vollsändig constant. An anderen Orten, z. B. in Freiberg, wird die Volhard'sche Probe als Vorprobe für die Gay-Lussac'sche benutzt.

Ueber die Anwendung der Volhard'schen Probe zur Bestimmung des Silbergehalts im Bleiglanz s. Balling, Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1879, S. 325.

Für specielle Zwecke sind zur maassanalytischen Bestimmung des Silbers u. a. noch folgende Methoden vorgeschlagen:

Methode von Pisani (Liebig und Kopp, Jahresber. 1856, 749, aus Ann. de mines X, 83). Als Titerflüssigkeit dient eine Jodstärkelösung von bekanntem Wirkungswerth; dieselbe wird, zu einer Silberlösung gesetzt, so lange (unter Bildung von Silberjodid und Silberjodat) entfärbt, als noch Silber in der Lösung ist.

Methode von Vogel (Pogg. Ann. CXXIV, 347). Diese ist für die photographische Praxis geeignet. Der Silbergehalt wird durch eine Lösung von Jodkalium von bekanntem Gehalt ermittelt, indem man dieselbe aus einer Bürette zu der mit Salpetersäure (welche salpetrige Säure enthält) und Stärkekleister vermischten Silberlösung bis zur Blaufärbung zufliessen lässt.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Silbers. In den ostindischen Münzen (Ausführliche Beschreibung der Apparate und Manipulationen in Dingl. pol. J. CCIII, aus Chemical News XXIV, 243) löst man 1,22 *g* der Substanz in Salpetersäure, fällt aus der verdünnten Lösung das Silber durch Salzsäure als Silberchlorid und wäscht dasselbe, nachdem es sich gut abgesetzt hat, durch Decantiren mit Wasser sorgfältig aus. Alsdann wird der Kolben mit Wasser gefüllt, in einem glatten, gewogenen Tiegel umgestülpt, so dass das Silberchlorid in den Tiegel fällt, und dann mit einiger Geschicklichkeit weggezogen. Das Silberchlorid wird nach dem Trocknen (zuletzt im Luftbade) gewogen.

Behufs gewichtsanalytischer Bestimmung wird das Silber in der überwiegenden Anzahl von Fällen aus der salpetersauren verdünnten Auflösung durch Salzsäure als Silberchlorid gefällt. Ein zu grosser Ueberschuss von Salzsäure ist zu vermeiden, da Silberchlorid in derselben etwas löslich ist. Den Niederschlag lässt man in der Wärme sich gut absetzen, bringt die klare erkaltete Flüssigkeit und alsdann mit Hülfe der Spritzflasche den Niederschlag auf ein bei 120° getrocknetes und gewogenes Filtrum und wäscht mit Wasser aus, dem man, um das Durchlaufen zu verhüten, etwas Salpetersäure zugesetzt hat. Nach dem Trocknen bringt man das Filtrum mit dem Niederschlage in einem bedeckten Gefässe in

ein Luftbad, erhitzt wieder $^1/_2$ Stunde auf 120° und wägt nach dem Erkalten. Will man die Anwendung des gewogenen Filtrums vermeiden, so kann man auf folgende Weise verfahren: Ist die Menge des Niederschlags nur gering, so löst man denselben auf dem Filtrum, nachdem man die untere Oeffnung des Trichters durch einen kleinen Kork verschlossen, in erwärmtem concentrirtem Ammoniak, lässt die Lösung in einen gewogenen, geräumigen Porcellantiegel fliessen, spült das Filtrum mit etwas ammoniakalischem Wasser aus, dampft die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne ab, erhitzt alsdann, indem man die Temperatur nur vorsichtig und allmälig steigert, zum Glühen und wägt nach dem Erkalten. Ist die Menge des Niederschlags grösser, so bringt man, nach dem Trocknen des Filtrums, soviel als man davon loslösen kann, auf Glanzpapier, verfährt mit dem am Filtrum Haftenden wie eben beschrieben, und bringt nach dem Erkalten des geglühten Tiegels die Hauptmasse des Silberchlorids hinzu. Man erhitzt dasselbe bis zum beginnenden Schmelzen und wägt nach dem Erkalten.

Um geschmolzenes Silberchlorid aus dem Tiegel zu entfernen, empfiehlt es sich, dasselbe mit etwas verdünnter Salzsäure zu übergiessen und ein Stückchen Zink hineinzulegen. Das Silberchlorid wird hierdurch allmählich zu metallischem Silber reducirt; fast immer löst sich jedoch bei dieser Behandlung bereits nach kurzer Zeit die geschmolzene Masse vom Tiegel ab.

Das Verhalten des Silbers gegen Salzsäure gestattet auch die Trennung desselben von den meisten anderen Metallen. Bei Anwesenheit von Blei fällt man das Silber aus möglichst verdünnter Lösung und wäscht den Niederschlag, zur Entfernung etwa mitgefallenen Bleichlorids, andauernd mit kochendem Wasser. Für geringe Mengen Silber ist in solchem Falle eine Lösung von Bleichlorid ein geeignetes Fällungsmittel. Quecksilber darf weder als Oxydul noch als Oxyd in einer Lösung enthalten sein (s. jedoch S. 325), aus welcher das Silber durch Salzsäure gefällt werden soll.

Systematischer Gang der Analyse der wichtigsten Erze. 1) *Gediegenes Silber* kann kleine Mengen Eisen, Kupfer, Arsen und Antimon enthalten. Aus der Lösung in Salpetersäure wird das Silber durch Salzsäure, in der vom Silberchlorid abfiltrirten Flüssigkeit werden Kupfer, Arsen und Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt; letztere trennt und bestimmt man nach S. 282 u. 300. Das Eisen wird nach der Verjagung des Schwefelwasserstoffs und Oxydation in bekannter Weise durch Ammonhydroxyd gefällt.

2) *Silberglanz* (Silbersulfid), meist etwas Kupfersulfid enthaltend. Nach der Lösung durch concentrirte Salpetersäure wird der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt, das Silber fällt man durch Salzsäure (S. 321), das Kupfer durch Schwefelwassersoff (S. 275). Der Schwefel wird in besonderer Menge bestimmt; aus der Lösung in Salpetersäure wird die Schwefelsäure

durch Bariumnitrat, oder besser, nach Ausfällung des Silbers durch Salzsäure, durch Bariumchlorid gefällt.

3) *Miargyrit* ($AgSbS_2$), *Rothgültigerz* (Ag_3SbS_3 oder Ag_3AsS_3), *Polybasit* ($9\,Ag_2(Cu)S + As_2(Sb)S_3$), *Fahlerze* und ähnliche Mineralien. Alle diese Verbindungen werden am besten durch Erhitzen im Chlorstrome (S. 280) zersetzt. Beim Miargyrit und Rothgültigerz bleibt in der Kugelröhre nur Silberchlorid zurück, welches direct mit der Röhre gewogen wird. Ueber den Gang der Analyse bei den complicirter zusammengesetzten Verbindungen vergl. S. 280; bei Abwesenheit von Antimon fällt der Zusatz von Weinsäure zur Flüssigkeit in den Vorlagen weg. In einigen Fahlerzen kommt Quecksilber vor, welches als Quecksilberchlorid in die Vorlagen überdestillirt; in diesem Falle wird der durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag im verschlossenen Kolben längere Zeit mit concentrirtem Ammonhydrosulfid digerirt, wodurch Antimonsulfid und Arsensulfid in Lösung gehen, welche man nach S. 282 trennt und bestimmt; das zurückbleibende Quecksilbersulfid wird nach S. 375 weiter behandelt.

Die aus Schwefel, Silber und Antimon bestehenden Mineralien können auch in der gewogenen Kugelröhre im Wasserstoffstrome geglüht werden. Es entweicht Schwefelwasserstoff, während Antimon in Verbindung mit Silber zurückbleibt; der Gewichtsverlust giebt daher die Menge des Schwefels an. Erhitzt man den Rückstand im Chlorstrom, so geht Antimonchlorid in die Vorlage, während Silberchlorid zurückbleibt, aus dessen Menge sich der Silbergehalt ergiebt.

Das aus Schwefel, Arsen und Silber bestehende (helle) Rothgültigerz kann man durch Erhitzen mit Salpetersäure (welches zuletzt bis zum Sieden der Flüssigkeit gesteigert wird) zersetzen, worauf das Silber durch Salzsäure als Silberchlorid, und das Arsen nach der Uebersättigung mit Ammonhydroxyd durch Magnesiamischung als Ammon-Magnesiumarseniat gefällt wird. Den Schwefel bestimmt man in besonderer Menge (s. o. Silberglanz).

Der Silbergehalt in Blei-, Kupfer-, Zink- und anderen Erzen ist, wie auch in den Hüttenproducten, welche zur Silbergewinnung dienen, meist so gering, dass er nur auf trocknem Wege, S. 310, bestimmt werden kann.

Erzeugniss. Silber. Das Silber lässt sich in folgender Weise leicht auf seine Reinheit prüfen. Bei der Lösung in Salpetersäure darf kein Rückstand bleiben; die Lösung muss mit Ammonhydroxyd übersättigt klar und ungefärbt sein und, nachdem das Silber durch Salzsäure entfernt worden, sich vollständig ohne Rückstand verflüchtigen lassen. Ein Rückstand beim Auflösen in Salpetersäure kann aus Gold oder den Oxyden des Zinns und Antimons bestehen; Blaufärbung beim Uebersättigen der Lösung mit Ammonhydroxyd zeigt Kupfer an, während ein durch dasselbe Reagens erzeugter weisser Niederschlag meist von Blei,

Wismuth oder Quecksilber herrührt. Ein Rückstand endlich, der beim Verdampfen der von Silber durch Salzsäure befreiten Lösung verbleibt, kann ausser durch obige Metalle auch noch durch Zink und Cadmium veranlasst sein.

H. Rössler (Liebig's Ann. CLXXX, 240) und H. Debray (Comptes rend. LXXXII, 1156) machen auf das nicht seltene Vorkommen von Selen im Scheidesilber und Feinsilber aufmerksam, wodurch die Eigenschaften des Silbers, namentlich behufs Herstellung von Legirungen verschlechtert werden. Debray weist das Selen in Silber auf folgende Weise nach. 100 g des Silbers werden in Salpetersäure (vom Vol-Gew. 1,3) in der Wärme gelöst. Nach der Trennung des etwa ausgeschiedenen Goldes wird das Silber durch Salzsäure gefällt und die filtrirte Lösung im Wasserbade bei gelinder Wärme zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, welcher das Selen als Selensäure enthält, wird einige Zeit mit Salzsäure gekocht, um die Selensäure zu seleniger Säure zu reduciren, welche sich alsdann durch Zusatz von schwefliger Säure nachweisen lässt.

Behufs Werthbestimmung des Silbers wird dasselbe in Salpetersäure gelöst, worauf man die Menge des reinen Silbers maassanalytisch oder gewichtsanalytisch bestimmt. In den meisten Fällen genügt die quantitative Bestimmung des Silbers, während man sich hinsichtlich der anderen Bestandtheile auf den qualitativen Nachweis beschränkt.

Zum Nachweise von Silber in Gegenständen, welche nicht mit Säuren behandelt werden dürfen, lässt sich mit Vortheil die Bestimmung des Volumgewichts (s. u.) anwenden. Meist benutzt man die Probe auf dem Probirstein (S. 313); die erhaltenen Striche werden mit denjenigen verglichen, welche Silber giebt und können durch ihr Verhalten gegen Lösungsmittel, besonders Salpetersäure (und darauf folgenden Zusatz von Salzsäure) weiter geprüft werden.

Betupft man Silber oder versilberte Gegenstände mit einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Kaliumpyrochromat (saures chromsaures Kalium), so entsteht sofort ein rother Fleck von Silberchromat. Ein Tropfen einer Lösung von Silbernitrat bringt, auf reines metallisches Silber gebracht, keine Veränderung hervor, während auf silberähnlichen oder an Silber ärmeren Legirungen durch Reduction von Silber ein schwarzer Fleck entsteht.

Die wichtigsten Silberlegirungen. 1. *Silber und Kupfer* (Seite 290). Ist Zink vorhanden, so wird dasselbe aus dem Filtrate vom Kupfersulfid, nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs, nach Seite 345 gefällt und bestimmt.

Karmarsch's Methode, den Silbergehalt aus dem Volumgewicht der Legirung zu bestimmen. Enthält eine Legirung nur Kupfer und Silber, so lässt sich der Feingehalt derselben auch durch Bestimmung des Volumgewichts ermitteln. Nach Karmarsch (Dingl.

pol. J. CCXXIV, 565) ist, wenn L das Volumgewicht, n den Feingehalt (in Tausendsteln ausgedrückt) bedeutet, $n = \frac{L - 8{,}833}{0{,}0016474}$. Die Formel ist speciell für Münzen berechnet, für andere Legirungen weniger brauchbar. Soll diese Probe ein scharfes Resultat ergeben, so muss das Volumgewicht mit grosser Sorgfalt ermittelt werden. Die Methode bietet daher nur in Ausnahmefällen (s. o.) Vortheile vor den anderen Untersuchungsmethoden.

2. *Silber und Gold* (S. 328 ff.).

3. *Silber und Quecksilber* (Amalgam). Die Legirung wird in überschüssiger concentrirter Salpetersäure in der Wärme (zuletzt bei Siedehitze) gelöst, worauf man aus der Lösung das Silber durch Chlorwasserstoffsäure fällt. Da jedoch Silberchlorid in einer Lösung von Quecksilbernitrat etwas löslich ist, weniger (nach Debray) in einer Lösung von Quecksilberacetat, so setzt man der Lösung Natriumacetat zu, wodurch noch etwas Silberchlorid gefällt wird. Aus dem Filtrate wird das Quecksilber nach S. 376 gefällt und bestimmt. Einfacher ist es, das Quecksilber aus dem Verluste zu bestimmen, den das Amalgam beim starken Glühen erleidet.

4. *Silber und Blei.* Aus der stark verdünnten Lösung in Salpetersäure fällt man das Silber durch Salzsäure und wäscht das gefällte Silberchlorid andauernd mit kochendem Wasser sorgfältig aus. Das Blei wird nach S. 296 als Sulfat bestimmt.

5. *Silber und Zink.* Nach der Fällung des Silbers durch Salzsäure erfolgt die Bestimmung des Zinks nach S. 345.

---

6) Gold.

Uebersicht. Zur Untersuchung auf Gold gelangen, dem Vorkommen desselben entsprechend, goldführender Quarz und goldhaltige Kiese; ausserdem aber bildet Gold einen beständigen Bestandtheil vieler Hüttenproducte, besonders solcher, welche zur Gewinnung des Silbers dienen. Das gewonnene Silber wird daher häufig auf seinen Gehalt an Gold geprüft. Endlich wird der Goldgehalt im Erzeugniss, dem Golde selbst, sowie in dessen Legirungen ermittelt. Es ist selbstverständlich, dass bei dem hohen Werthe, den das Gold besitzt, die Proben mit grösstmöglichster Genauigkeit ausgeführt und insbesondere auch die Durchschnittsproben nach durch Erfahrung bewährten Grundsätzen sorgfältig ausgewählt werden müssen.

Rohstoff und Betrieb. Prüfung von goldenthaltenden Kiesen, Quarz und Abbränden. *Uebersicht.* Es handelt sich hier meist nur um eine ziemlich rohe Bestimmung; eine vollständig scharfe Probe ist deswegen nicht möglich, weil das Gold nur einen sehr kleinen Bestandtheil der Masse bildet und äusserst ungleich in derselben vertheilt ist, so dass eine der Wirklichkeit entsprechende Durchschnittsprobe kaum mit Sicherheit zu erreichen ist. Durch mancherlei Kunstgriffe und Vorschriften, welche den jeweiligen localen Verhältnissen entsprechen und sich nicht in Kürze wiedergeben lassen, sowie durch die Verwendung grösserer Mengen des Erzes, ist man jedoch dahin gelangt, durch die Probe einen Goldgehalt zu ermitteln, welcher dem Ausbringen im Grossen sehr nahe kommt. Die an verschiedenen Orten gebräuchlichen Methoden lassen sich folgendermaassen gruppiren: a) Waschprobe. Diese Probe ist für Quarzgesteine in Anwendung, welche mechanisches Gold eingesprengt enthalten. Wie im Grossen, so wird auch bei der Probe aus einem grösseren zerkleinerten Probequantum das Gold mittelst geeigneter Vorrichtungen (durch einen Schlämmprocess) ausgewaschen und seiner Menge nach bestimmt. Die Brauchbarkeit der an und für sich rohen Probe ist abhängig von der richtigen, hier besonders schwierigen Entnahme des Durchschnittsmusters, sowie von der Geschicklichkeit und Uebung des Probirers; sie ist nur selten in Gebrauch. b) Amalgamationsprobe, dem zur Gewinnung des Goldes zuweilen angewandten Amalgamirungsprocess nachgebildet. c) Probe auf trocknem Wege (Ansiedeprobe und Tiegelprobe), besonders für Gold enthaltende Kiese anwendbar, der Silberprobe ähnlich. d) Probe auf nassem Wege durch Chloriren der Erze. Diese von Plattner angegebene Methode ist umständlicher als die früheren, giebt aber die genauesten Resultate und vor allen Dingen sofort den Gehalt an reinem Golde an, während das bei den vorher erwähnten Proben erhaltene Gold nicht rein ist, sondern meist noch Silber, auch wohl noch andere Metalle enthält und falls der Gehalt an reinem Golde ermittelt werden soll, nach einer der später zu besprechenden Methoden weiter untersucht werden muss.

a) *Waschprobe.* Ueber dieselbe vergl. Oesterreichische Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen, 1853, S. 288, und Berg- und Hüttenmännische Zeitung XI, 224. Kerl, Probirkunst 1866, S. 294.

b) *Amalgamationsprobe.* Kleinschmidt beschreibt das Verfahren, wie es in St. Helena, Montana Territorium, ausgeführt wird, folgendermaassen (Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1868, 127): Wenigstens 5 kg, Stücke von verschiedenen Orten des Haufwerks und Ganges, werden fein gepulvert, gemischt und gesiebt. Etwa auf dem Siebe zurückbleibendes reines Gold wird besonders gewogen. Von der durchgesiebten und gut gemischten Masse wird jedesmal 1 Pfund zur Probe genommen, welche mehrmals wiederholt wird. Man bringt das Erz in

einen Sichertrog, rührt es mit Wasser an, mischt mit dem Brei sehr innig 5 g Quecksilber, nach Umständen wohl auch mehr und lässt unter wiederholtem Umrühren 2 Stunden stehen. Das Quecksilber nimmt das Gold auf und vereinigt sich mit demselben zu einem Amalgam, welches man durch sehr sorgfältiges Waschen (dem Waschwasser wird zuletzt etwas Cyankaliumlösung zugesetzt) von der übrigen Masse trennt. Das gereinigte Amalgam wird schwach geglüht, das zurückbleibende Gold gewogen. Ist dasselbe silberhaltig, so scheidet man es von demselben, wie später erwähnt werden wird. Aus dem Durchschnittsresultate von 6 bis 8 derartigen Proben lässt sich ein einigermaassen sicherer Schluss auf die Ausbeute im Grossen ziehen. Schwefel, Tellur und Antimon enthaltende Erze werden durch Schmelzen und zugleich auf die angegebene Weise probirt.

c) *Ansiede- und Tiegelprobe.* Diese Proben gleichen vollkommen den entsprechenden Proben auf Silber. Die Erze (Kiese müssen vorher, und zwar vollständig, abgeröstet werden) werden mit Blei und passenden Flussmitteln angesotten oder in Tiegeln mit Bleiglätte, schwarzem Fluss und Solvirungsmitteln geschmolzen. Der Bleiregulus nimmt das Gold auf, welches man alsdann durch Abtreiben des Bleies gewinnt. Je nach dem Goldgehalte werden 50 g bis 500 g zur Probe angewandt. Bei sehr armen Erzen macht man eine grössere Anzahl von Proben und treibt die erhaltenen Bleikönige zusammen ab. Das Abtreiben des Bleies vom Golde geschieht in derselben Weise, wie das Abtreiben des Bleies vom Silber (S. 311); nur muss, da das Gold strengflüssiger als das Silber ist, besonders gegen das Ende der Operation eine stärkere Hitze angewandt werden; s. auch später Abtreiben des Silber und Gold enthaltenden Bleies (S. 328).

d. *Plattner's Probe durch chlorirendes Rösten.* Als Apparat zum Chloriren der Erze dient ein schmaler Glascylinder, an dessen unterem Ende, nahe am Boden, ein Tubus sich befindet, welcher mit einem durchbohrten Kork verschlossen ist. Durch eine die Durchbohrung ausfüllende Glasröhre wird das gut gewaschene, von Salzsäure befreite Chlor in den Cylinder geleitet. Oben ist derselbe mit einer durchlöcherten Kautschukplatte überdeckt; ein in der Durchlöcherung befindliches Glasrohr mündet in einen anderen Apparat, welcher zur Absorption des überschüssigen Chlors dient und zu diesem Zweck mit Sägespähnen, welche mit Alkohol angefeuchtet sind, gefüllt ist. Auf dem Boden des Cylinders liegt eine Schicht von gröberem und darüber eine solche von feinerem Kies; hierauf kommt das gepulverte und angefeuchtete Erz, 50 bis 500 g, welches, wenn schwefelhaltig, vorher gut abgeröstet werden muss, zu liegen. Ist der ganze Apparat mit Chlorgas gefüllt, so lässt man dasselbe noch eine Stunde lang durchströmen, entfernt dann den Chlorapparat, schliesst das untere Zuleitungsrohr mit einem Kork oder einem Stückchen durch Quetschhahn verschlossenen Kautschukschlauch und lässt das Chlor noch

einige Zeit auf das Erz wirken. Alsdann ersetzt man das Gaszuleitungsrohr im Tubus durch ein mit Glashahn versehenes, nach unten geneigtes Glasrohr, öffnet den oberen Verschluss, giesst heisses Wasser auf die Masse, welches das gebildete Goldchlorid auflöst und lässt die Lösung aus dem unteren Rohr, am besten durch ein Filtrum, in eine untergestellte Porcellanschale fliessen. Man wäscht durch wiederholtes Aufgiessen von heissem Wasser, indem man das Abfliessen der Lösung durch starkes Neigen des Cylinders befördert, aus. Die in der Porcellanschale gesammelte Goldlösung wird unter Zusatz von etwas Salzsäure eingedampft, bis das freie Chlor verjagt ist und alsdann mit einem Ueberschuss einer Lösung von Eisenvitriol versetzt, wodurch das Gold niederfällt. Nachdem sich dasselbe gut abgesetzt hat, filtrirt man das Gold durch ein Filtrum, wäscht gut aus, trocknet, schmilzt das Gold (nebst der Asche des Filtrums) mit 5 bis 10 g Blei und etwas Borax und treibt das Blei auf der Capelle (S. 327) ab. Das erhaltene Goldkorn wird ausgestochen und gewogen. Bei sehr kleinen Goldmengen erfolgt dieses Abtreiben am besten durch das Löthrohr; sehr kleine Goldkörner können alsdann, nach Plattner, anstatt gewogen zu werden, mittelst eines besonderen Maassstabes gemessen werden (s. dessen Probirkunst mit dem Löthrohr, 5. Auflage, von Th. Richter, S. 40, 534).

Einfacher in der Ausführung gestaltet sich das Verfahren durch die von R. Wagner empfohlene Anwendung des Bromwassers an Stelle von Chlor. Dingl. pol. J. CCXIX, 546. Ein grösserer Gehalt der Erze an Silber macht das Verfahren unbrauchbar, da das unlösliche Silberchlorid etwas Gold einhüllt und der Zersetzung entzieht.

Prüfung von Silber und Gold enthaltenden Hüttenproducten, Legirungen (Münzen) auf Gold. *Uebersicht.* Aus den Hüttenproducten wird zunächst nach S. 310 goldhaltiges Silber dargestellt und in diesem der Goldgehalt bestimmt. Gold und Silber enthaltende Münzen, Legirungen etc. werden sofort der Scheidung unterworfen. Enthalten dieselben noch andere Metalle, besonders Kupfer, so entfernt man letztere zunächst durch Abtreiben mit Blei. Aus den nur Gold und Kupfer enthaltenden Legirungen lässt sich auf diese Weise das Kupfer nicht vollständig entfernen; dieselben müssen vor dem Abtreiben mit der dreifachen Menge (des Goldes) Silber beschickt werden. In allen Fällen handelt es sich schliesslich um die Trennung des Goldes vom Silber entweder in goldhaltigem Silber oder in silberhaltigem Golde. Die Scheidung des Goldes und Silbers kann durch Salpetersäure, Königswasser oder Schwefelsäure (Monokaliumsulfat) ausgeführt werden. In den meisten Fällen erfolgt die Scheidung durch Salpetersäure, welche das Silber auflöst, das Gold aber zurücklässt. In Folge einer alten Erfahrung muss jedoch bei dieser Trennung stets ein bestimmtes Verhältniss zwischen Gold und Silber — 1 Thl. Gold und $2^1/_2$ bis 3 Thle. Silber — eingehalten werden (Scheidung durch die Quart). Enthält das Gold

weniger Silber, so wird das letztere nicht vollständig ausgezogen; ist der Silbergehalt grösser als obigem Verhältniss entspricht, so wird zwar das Silber vollständig ausgezogen, das Gold bleibt jedoch nicht in zusammenhängender Form, sondern als feines Pulver zurück, was seine Bestimmung etwas erschwert.

a) *Scheidung von Silber und Gold in silberhaltigem Golde durch Salpetersäure.* Die Legirung resp. die bei der Cupellation erhaltene Probe wird mit soviel Silber, dass auf 1 Thl. Gold 3 Thle. Silber kommen, in ein Bleiblech eingehüllt, in eine in der Muffel stehende Capelle gebracht, in welcher schon etwas Blei treibt und unter den beim Silber erwähnten Vorsichtsmaassregeln (S. 311) abgetrieben. Um einen Anhalt für die zuzusetzende Menge des Silbers (auch des Bleies, S. 330) zu erhalten, muss durch eine Vorprobe der Goldgehalt, falls derselbe, wie bei Münzen, nicht bereits bekannt ist, annähernd bestimmt werden. Diese Vorprobe wird in derselben Weise ausgeführt, wie die Hauptprobe; als Maassstab für die bei der Vorprobe zuzusetzende Menge Silber nimmt man denjenigen Goldgehalt, auf welchen die Farbe des Korns oder der Legirung schliessen lässt. Um durch Farbenvergleichung allein den Goldgehalt des Kornes mit genügender Sicherheit ermitteln zu können, hat V. Goldschmidt (Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie XVII, 142) Tafeln hergestellt, auf denen die Farben der mit grosser Sorgfalt dargestellten Legirungen des Goldes und Silbers (im wechselnden Verhältniss beider Metalle) enthalten sind, so dass die Vergleichung leicht und schnell geeignete Resultate ergiebt. Die alte Probe, auf Vergleichung des Striches mit dem durch Probirnadeln von bekanntem Gehalt auf dem Probirstein erhaltenen beruhend (s. Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt 1869, S. 130), wird nur noch selten angewandt; sie erfordert grosse Uebung und ein sicheres Unterscheidungsvermögen für die feinen Farbenüancen, welche den durch verschiedenartige Legirungen erzeugten Strichen eigen sind. Das auf der Capelle erhaltene Gold-Silber-Korn wird aus derselben herausgestochen, sauber geputzt und auf einem polirten Ambos mit einem polirten Hammer platt gedrückt. Alsdann wird es in der Muffel geglüht und wiederum ausgeplattet; dieses Glühen und Ausplatten wird mehrmals wiederholt, bis man eine dünne biegsame Scheibe erhalten hat, welche schliesslich noch einmal ausgeglüht und um einen Draht zu einem Röllchen umgewickelt wird. Dieses Röllchen bringt man, nachdem man es (falls, wie gewöhnlich, mehrere Proben gleichzeitig gemacht werden) mit einer Marke versehen, in ein schmales, langhalsiges Kölbchen, übergiesst es mit chlorfreier Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1,2 und erhitzt 10 bis 15 Minuten (bis sich keine rothen Dämpfe mehr zeigen) zum Kochen. Die Flüssigkeit muss fortwährend im Kochen erhalten werden, damit die sich bildende salpetrige Säure vollständig entweicht. Die Lösung wird alsdann abgegossen und durch stärkere Salpetersäure (Vol.-Gew. 1,3)

ersetzt; nach 10 bis 15 Minuten langem Kochen wird diese Operation noch einmal wiederholt. Man wäscht schliesslich die Salpetersäure durch heisses Wasser aus und bringt das zurückbleibende Röllchen mit der Vorsicht, dass sich nichts davon loslöst, in einen Porcellantiegel, in welchem es getrocknet und alsdann in einer Muffel (wenigstens bis zum Zusammensintern) geglüht wird.

Zur Probe von Legirungen werden gewöhnlich 500 mg eingewogen und, wenn kein Kupfer gegenwärtig ist, mit folgenden Bleimengen versetzt:

Goldgehalt der Legirung in 1 g:	Zuzusetzendes Blei:
1000 — 980 mg	4 g
980 — 920 „	6 „
920 — 875 „	8 „
875 — 750 „	10 „
750 — 600 „	12 „
600 — 350 „	14 „
350 — 0 „	16 „

Bei einem Kupfergehalt der Legirung wendet man die doppelten Bleimengen an.

Es ist bereits erwähnt, dass nur, wenn das Verhältniss Gold zu Silber = 1 : 3 annähernd eingehalten wird, das Silber sich vom Golde durch Salpetersäure trennen lässt. Doch auch bei Anwendung dieses Verhältnisses ist die Trennung nicht immer eine vollständige; es bleiben häufig, wenn auch nur geringe, Mengen Silber beim Golde zurück. Will man dieselben in Rechnung ziehen, so löst man das Gold in Königswasser, verdünnt mit Wasser und bestimmt das zurückbleibende Silberchlorid nach S. 321.

Die frühere Annahme, dass die Fehler, welche durch den Goldverlust bei der Cupellation und den Silberrückhalt bei der Scheidung durch Salpetersäure entstehen, sich ausgleichen, ist nach Versuchen von H. Rössler (Dingl. pol. J. CCVI, 185) nur bei der Feingoldprobe zutreffend. Bei allen Proben mit geringerem Goldgehalt, welche mit grösseren Mengen Blei abgetrieben werden, überwiegt der Verlust bei der Cupellation den Silberrückhalt.

Palladium löst sich mit dem Silber in Salpetersäure; dagegen bleiben Platin (eine kleine Menge löst sich mit dem Silber in Salpetersäure) und Iridium im Golde ungelöst zurück und müssen bei genauen Untersuchungen auf nassem Wege vom Gold getrennt werden (s. S. 334).

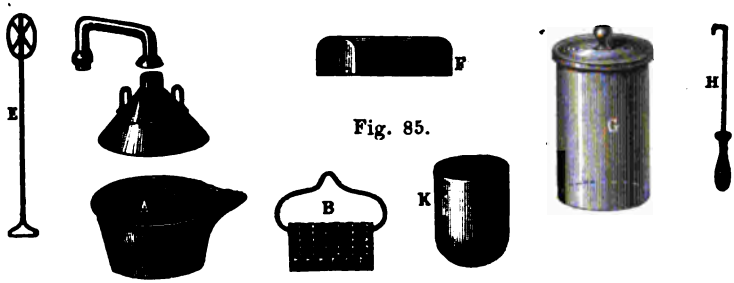
Die Platinfabrikanten Johnson, Matthey u. Comp. zu London haben zur leichteren und schnelleren Ausführung der Goldproben den Apparat Fig. 79 bis 84 construirt [1]), der sich durch grosse Reinlichkeit, bequeme Handhabung, Ersparniss an Arbeit, Zeit, Brennstoff

[1]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1870, S. 325.

und Säure auszeichnet und ausserdem den Vortheil bietet, dass eine grosse Anzahl von Proben von einem Arbeiter ausgeführt werden können und durch Verwechselung entstehende Irrthümer möglichst vermieden werden. Die Platingefässe *K* (Fig. 85) dienen zur Aufnahme der markirten Röllchen; sie werden der Reihe nach in das gleichfalls aus Platin

Fig. 79.

Fig. 80. Fig. 81. Fig. 82. Fig. 83. Fig. 84.



bestehende Gestell *B* (Fig. 85) gestellt. Mittelst des Häkchens *H* (Fig. 84) wird das Gestell in das aus Platin bestehende Kochgefäss *A* (Fig. 81) eingesetzt, welches Salpetersäure (1,2 Vol.-Gew.) enthält und in einem Kasten aus Porcellan stehend durch einen Bunsen'schen Brenner erwärmt wird. Wenn die Proben in der kochenden Salpetersäure genügend lange verweilt haben, werden sie in das ganz ähnlich construirte Gefäss *A'* (Fig. 79) gebracht, welches stärkere Salpetersäure enthält, und mit derselben ausgekocht. Die Dämpfe entweichen durch die Röhre *i* (Fig. 79), das Con-

densationsgefäss *C* und das Rohr *a* in den Schornstein. Nachdem die Proben noch einmal im Gefäss *A* mit schwächerer Säure ausgekocht worden, werden sie in dem Wassergefäss *G* (Fig. 83) gewaschen und mit Hülfe des Gestells *E* (Fig. 80) in die Muffel *F* (Fig. 82) gesetzt, welche, gleichfalls aus Platin bestehend, von einer Thonmuffel umgeben ist; darauf trocknet, glüht und wägt man im Gestell *B* (Fig. 85).

Einen anderen in der Pariser Münze angewandten Apparat zur Scheidung durch die Quart s. Muspratt's techn. Chemie, 3. Aufl., III, 579.

Nach G. Rose lässt sich übrigens das Silber leicht und vollständig aus dem silberhaltigen Golde auch durch Salpetersäure ausziehen, wenn man die Legirung mit 3 Thln. reinem Blei zusammenschmilzt. Diese einfachere Methode ist für analytische Zwecke jedenfalls mehr zu empfehlen als die immer bedeutende Uebung erfordernde Scheidung durch die Quart. Neuerdings ist von Balling für denselben Zweck Cadmium vorgeschlagen worden. Vergl. hierüber Balling, Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1879, S. 597 und Kraus, Dingl. pol. J. CCXXXVI, S. 323.

b. *Scheidung von Gold und Silber in goldhaltigem Silber durch Salpetersäure.* Bei grösserem Silbergehalt wird die Probe, ohne sie mit Silber zu mischen oder in Röllchenform zu bringen, in einem schmalen, langhalsigen Kölbchen mit Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung des Silbers und bis sich keine rothen Dämpfe mehr zeigen, gekocht; das Gold bleibt als feines Pulver zurück. Man lässt dasselbe sich absetzen, giesst die Silberlösung ab, kocht noch einmal kürzere Zeit mit kleineren Mengen Salpetersäure, wäscht durch Decantiren mit heissem Wasser aus und füllt alsdann den Kolben bis zum Rande mit Wasser an. Ueber denselben stülpt man einen kleinen umgekehrten Porcellantiegel, kehrt das Ganze um, so dass das Goldpulver in den Tiegel fällt; hat dasselbe sich vollkommen klar auf dem Boden abgesetzt, so wird durch eine geschickte Wendung (Streifung an der Seite des Tiegels, so dass das Goldpulver nicht aufgerührt wird) der Kolben mit der Flüssigkeit, welche man in ein untergestelltes Gefäss fliessen lässt, herausgehoben. Das über dem Golde stehende Wasser wird mittelst eines kleinen Hebers herausgenommen, die übrige Feuchtigkeit durch Erwärmen entfernt; zuletzt wird der Tiegel mit dem Golde scharf geglüht, wenigstens soweit, dass das Gold zusammensintert, so dass es in einem Stücke aus dem Tiegel herausgenommen und auf die Wage gebracht werden kann. Das Wegnehmen des Kolbens mit der Flüssigkeit aus dem Tiegel erfordert immer einige Geschicklichkeit und Sicherheit in der Handhabung. In vielen Fällen dürfte es daher mehr zu empfehlen sein, die Zersetzung der Legirung durch Salpetersäure in einer Porcellanschale vorzunehmen, die Flüssigkeit mit Wasser zu verdünnen und das ausgeschiedene Gold auf einem Filtrum zu sammeln und mit heissem Wasser auszuwaschen. Das Filtrum mit dem Golde wird nach dem

Trocknen im Porcellantiegel in der Muffel geglüht, wobei das Filtrum verascht. Das zusammengesinterte Gold wägt man. Auch bei dieser Probe ist es rathsam, sich stets durch Auflösen des erhaltenen Goldes in Königswasser von der Reinheit desselben zu überzeugen, event. das zurückbleibende Silberchlorid zu filtriren und zu wägen und den aus diesem berechneten Silbergehalt in Abzug zu bringen.

Ueber das zu Oker angewandte Verfahren, um im Blicksilber Gold und Silber gleichzeitig zu bestimmen, vergl. S. 320. Ueber die Goldbestimmung auf den niederungarischen Hütten s. Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1870, S. 62.

c. *Scheidung von Gold und Silber durch Königswasser.* Gold löst sich in Königswasser vollständig, während Silber durch dieses Reagens in unlösliches Silberchlorid verwandelt wird. Es lässt sich hierauf jedoch nur für den Fall eine analytische Scheidungsmethode gründen, dass der Silbergehalt 15 Proc. nicht übersteigt, da sonst durch das gebildete Silberchlorid Gold umhüllt wird und der Zersetzung entgeht. Man digerirt, am besten in einem Becherglase, die ausgeplattete Legirung mit Königswasser, welches nicht zu concentrirt sein darf, und lässt, wenn keine metallischen Partikelchen mehr zu erkennen sind (mit Hülfe des Glasstabes entfernt man auf dem Golde sich absetzendes Silberchlorid) das Becherglas, nachdem man mit Wasser verdünnt hat, in gelinder Digestionswärme stehen, bis das Silberchlorid sich vollständig klar abgesetzt hat. Dasselbe wird abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen (Bestimmung desselben S. 321). Die in einer Porcellanschale gesammelte Goldlösung wird, unter wiederholtem Zusatz von etwas Salzsäure (um die Salpetersäure zu verjagen), auf ein kleines Volumen abgedampft, alsdann mit Wasser verdünnt und mit einer Lösung von Eisenvitriol versetzt. Nach mehrstündiger Digestion in mässiger Wärme bringt man das reducirte Gold auf ein Filtrum, wäscht mit heissem Wasser aus und bestimmt sein Gewicht, nachdem man es mit dem Filtrum in einem Porcellantiegel (am besten bis zum Zusammensintern des Pulvers) geglüht hat.

Zuweilen, namentlich wenn im Filtrate noch andere Metalle bestimmt werden sollen, deren Trennung von dem zugesetzten Eisen mit Schwierigkeiten verknüpft sein würde, ist es besser, das Gold durch Oxalsäure zu reduciren. Da jedoch durch die Anwesenheit grösserer Mengen Salzsäure die Fällung des Goldes durch Oxalsäure erschwert wird, so entfernt man zunächst durch weiteres Eindampfen die überschüssige Salzsäure (etwas freie Salzsäure muss jedoch bei Anwesenheit anderer Metalle zurück bleiben), setzt Oxalsäure im Ueberschuss hinzu, erhitzt zum Kochen und lässt wenigstens 24 Stunden in mässiger Wärme stehen; die Menge des ausgeschiedenen Goldes wird wie oben bestimmt. Das Filtrat lässt man unter Zusatz von etwas Oxalsäure einige Zeit in mässiger Wärme stehen, um sich zu überzeugen, dass auch sämmtliches Gold ausgefällt ist.

Auch Chloralhydrat ist zur Fällung des Goldes vorgeschlagen; man setzt zur Lösung Chloralhydrat und überschüssiges Kaliumhydroxyd; erhitzt kurze Zeit zum Kochen und filtrirt das ausgeschiedene Gold ab.

d) *Scheidung des Silbers und Goldes durch Schwefelsäure.* Durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure lässt sich Silber vom Golde, in welchem Verhältniss die beiden Metalle auch gemischt sein mögen, trennen; nichtsdestoweniger eignet sich diese Trennungsmethode für analytische Zwecke wenig, da das längere Zeit anhaltende Auskochen mit Schwefelsäure (am besten in einer Platinschale auszuführen) eine äusserst lästige Operation ist, welche leicht zu Verlusten Veranlassung geben kann; auch die Schwerlöslichkeit des Silbersulfats, welches, sobald es sich um etwas grössere Mengen handelt, nur schwierig unter Anwendung bedeutender Wassermengen in Lösung zu bringen ist, macht die Methode nicht besonders empfehlenswerth. Die Trennung durch Schwefelsäure wird daher nur in Ausnahmefällen ausgeführt. Das Kochen mit Schwefelsäure kann man vermeiden, wenn man die fein zertheilte (ausgeplattete, zerschnittene oder granulirte) Legirung in einem geräumigen Porcellantiegel mit Monokaliumsulfat erst mässig (die Masse schäumt namentlich im Anfange ziemlich stark) und später andauernd bis zur dunklen Rothgluth erhitzt. Behandelt man die erkaltete Masse mit kochendem Wasser, so löst sich Silbersulfat auf, während reines Gold in Pulverform zurückbleibt. Bei grösserem Silbergehalt ist es zweckmässig, das zurückbleibende Gold noch einmal mit Monokaliumsulfat zu schmelzen; in jedem Falle muss dasselbe durch Auflösen in Königswasser auf seine Reinheit geprüft werden.

Trennung des Goldes vom Platin, Palladium und Iridium. Die nach dem Abtreiben mit Blei gewonnenen Körner von Gold resp. silberhaltigem Golde enthalten häufig kleine Mengen Platin, sowie der dasselbe begleitenden Metalle; dieselben geben sich meist durch mit der Lupe deutlich erkennbare schwarze Punkte oder Flecken zu erkennen. Bei der Scheidung durch Salpetersäure löst sich auch Palladium auf, welches daher keine Schwierigkeiten bietet; ebenso verhält sich Platin, wenn dasselbe in geringer Menge vorhanden ist, da dieses Metall, an und für sich zwar in Salpetersäure unlöslich, sich jedoch in derselben löst, wenn es in geringer Menge mit anderen Metallen legirt ist. Sind grössere Mengen von Platin zugegen, so bleiben dieselben beim Golde. Man löst dasselbe alsdann in Königswasser, setzt zu der Lösung Ammonchlorid, dampft auf ein kleines Volumen ein (nicht zur Trockne, da sonst Gold reducirt wird), verdünnt mit 80proc. Alkohol, dem man etwas Aether zugesetzt hat, und filtrirt das ausgeschiedene Ammon-Platinchlorid ab. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen des Filtrums verbrennt man dasselbe (mit dem Inhalt) in einem gewogenen Porcellantiegel (nicht Platintiegel), glüht im zugedeckten Tiegel erst schwach, dann stärker und wägt nach dem

Erkalten das zurückgebliebene Platin, dessen Menge von der des Goldes in Abzug gebracht wird. Ebenso gut kann man aus der Lösung des Goldes und Platins in Königswasser, nach Verjagung der Salpetersäure durch Eindampfen mit Salzsäure, das Gold nach S. 333 durch eine Lösung von Eisenchlorür fällen und seiner Menge nach bestimmen.

Soll die Menge des Platins gleichzeitig bestimmt werden, so ist die Scheidung des Silbers und Goldes durch Salpetersäure nicht anwendbar; dieselbe muss alsdann durch Königswasser (bei geringerem Silbergehalte) oder durch Schwefelsäure erfolgen. Im ersten Falle gehen Gold und Platin in Lösung, im zweiten Falle bleiben beide Metalle zurück. Ihre Trennung erfolgt wie oben erwähnt.

Zu Freiberg wird aus den Platin und Silber enthaltenden Goldkörnern zunächst das Silber durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure ausgezogen. Der Rückstand (Gold und Platin) wird geglüht und gewogen, alsdann mit der dreifachen Gewichtsmenge Silber und etwas Blei auf der Capelle abgetrieben und schliesslich durch Salpetersäure, welche ausser dem Silber auch die kleinen Mengen Platin löst, geschieden.

Iridium löst sich bei der Behandlung des Goldkorns mit Königswasser nicht auf und kann daher leicht seiner Menge nach bestimmt werden.

Systematischer Gang der Analyse der wichtigsten Erze des Goldes. 1) *Gediegen Gold.* Dasselbe kann enthalten Silber, kleine Mengen von Kupfer und Eisen. Bei der Lösung in Königswasser bleibt Silberchlorid zurück; aus der Lösung wird Gold durch Oxalsäure (S. 333), Kupfer durch Schwefelwasserstoff (S. 275) und Eisen nach der Verjagung des Schwefelwasserstoffs und nach erfolgter Oxydation (durch Erhitzen mit Salpetersäure oder etwas Kaliumchlorat) durch Ammonhydroxyd gefällt. Bei grösserem Silbergehalt (über 15 Proc.) muss eine der anderen erwähnten Methoden, Silber und Gold zu scheiden, angewandt werden. Ueber den Nachweis und die Bestimmung von Platin, Iridium und Palladium s. S. 334.

2) *Tellurgold.* Behufs der Analyse wird das Erz zweckmässig durch Chlor zersetzt (S. 280). Gold bleibt in der Kugelröhre zurück und wird durch Auflösen in Königswasser auf seine Reinheit geprüft. In der Vorlage ist das Tellur, falls man nicht übermässig lange Chlor durchgeleitet hat, als tellurige Säure enthalten. Aus dieser wird das Tellur durch schweflige Säure nach längerer Degestion in mässiger Wärme gefällt. Man sammelt dasselbe auf einem bei 120° getrockneten und gewogenen Filtrum, wäscht mit Wasser aus, dem man etwas schweflige Säure zusetzt, und wägt, nachdem es lufttrocken und wieder mit dem Filtrum eine halbe Stunde auf 120° erhitzt worden.

Erzeugniss. Gold und Goldlegirungen (s. auch „Rohstoff" und „Betrieb"). Das Gold ist durch seine physikalischen Eigenschaften (Farbe, Volumgewicht u. s. w.) leicht von anderen Metallen oder Metalllegirungen zu unterscheiden. In zweifelhaften Fällen, insbesondere bei Goldüberzügen, entscheidet der Strich auf dem Probirstein, welcher sich in Salpetersäure nicht lösen darf. Zur Unterscheidung von reinem Gold und goldähnlichen Legirungen ist auch vorgeschlagen worden, einen Tropfen einer Lösung von Goldchlorid oder Silbernitrat auf die Oberfläche des Metalls zu bringen, wodurch reines Gold nicht verändert wird, während auf Legirungen durch Ausscheidung von Gold oder Silber dunkle Flecken erzeugt werden. Derselbe Zweck kann nach Altmüller durch eine Probe mittelst Quecksilbers und Quecksilbernitrats erreicht werden. Verreibt man einen Tropfen metallischen Quecksilbers auf Gold, so entsteht durch Amalgamation ein schwarzer Fleck, während bei nicht goldhaltigen Legirungen keine Veränderung eintritt. Anders verhält sich die Lösung des Quecksilbernitrats; dieselbe bringt auf Gold (und dessen Legirungen mit Silber) keine Veränderung hervor, erzeugt dagegen auf anderen Metallen schwarze Flecken.

Soll Gold auf seine Reinheit (qualitativ) geprüft werden, so kocht man es in fein zertheiltem Zustande (ausgewalzt) mit Salpetersäure; es darf durch dieselbe bei reinem Golde nichts gelöst werden. Ein Silbergehalt giebt sich in der Lösung auf Zusatz von Salzsäure, ein Kupfergehalt durch die Farbe der Lösung oder bei kleinen Mengen nach der Uebersättigung mit Ammonhydroxyd zu erkennen. In Königswasser löst sich reines Gold ohne Rückstand auf; ein weisser, in Ammonhydroxyd löslicher Rückstand besteht aus Silberchlorid; ein grauer Rückstand kann durch Iridium (nur bei Anwendung grösserer Mengen deutlich zu erkennen und nachzuweisen) veranlasst werden. Platin wird aus der Lösung in Königswasser durch Zusatz von Ammonchlorid oder Kaliumchlorid, Abdampfen auf ein kleines Volum und Verdünnung mit starkem Alkohol als gelbes Ammon- (oder Kalium-) Platinchlorid niedergeschlagen.

Ueber die (quantitative) Bestimmung der Verunreinigungen des Goldes ist nach dem Gesagten wenig hinzuzufügen. Nach der Behandlung der Legirung mit Salpetersäure (die Legirung darf in diesem Falle nicht über 25 Proc. Gold enthalten, S. 328) wird das Silber aus der Lösung durch Salzsäure, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt. Für die Untersuchung von reinem Golde oder goldreichen Legirungen (nicht über 15 Proc. Silber) ist die Scheidung durch Königswasser (S. 333) besonders empfehlenswerth; Silberchlorid bleibt zurück und wird als solches gewogen. Aus der Lösung wird das Gold durch Eisenvitriol oder Oxalsäure (S. 333), im Filtrate das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt. Wird das Gold durch Oxalsäure reducirt, so fällt jedoch, nach Purgotti, in Säuren schwer lösliches Kupferoxalat mit

nieder; dieser Uebelstand lässt sich vermeiden, wenn man die heisse Flüssigkeit nach der Fällung mit Kaliumhydroxyd vorsichtig neutralisirt und mit einer kleinen Menge Salzsäure wieder ansäuert; es bildet sich alsdann ein leicht lösliches Doppelsalz (Kaliumkupferoxalat). Legirungen, welche zwischen 15 und 75 Proc. Silber enthalten, schmilzt man im Porcellantiegel nach S. 332 mit der dreifachen Menge Blei zusammen und zieht alsdann durch Kochen mit Salpetersäure Silber und Blei aus; aus der Lösung wird das Silber durch Salzsäure (oder besser durch eine gesättigte Lösung von Bleichlorid) als Silberchlorid ausgefällt und nach S. 321 bestimmt.

7) Zink und Cadmium.

Uebersicht. Bei der technischen Untersuchung der Zinkerze handelt es sich hauptsächlich um die Bestimmung vom Zinkgehalt derselben; bei der Untersuchung des Galmeis wird ausserdem der Gehalt an flüchtigen Bestandtheilen (Wasser und Kohlensäure), bei gerösteter Zinkblende auch der Gehalt an noch vorhandenem Schwefel bestimmt.

Die der Fabrikation des Zinks nachgebildeten trocknen Proben (das gepulverte Erz wurde mit Kohle destillirt und das übergehende Zink aufgefangen und gewogen; Blende wurde vorher abgeröstet) finden, da sie zu ungenaue Resultate liefern, jetzt keine Anwendung mehr. An ihre Stelle sind maassanalytische Methoden getreten, welche zwar in kurzer Zeit und für den Betrieb genügend genaue Resultate liefern, jedoch mehrfache Mängel besitzen, welche die Auffindung besserer Methoden wünschenswerth machen. Die Hauptschwierigkeit, welche bisher einer gleichzeitig schnell ausführbaren und exacten Bestimmung des Zinks entgegensteht, wird durch den Umstand bedingt, dass das Zink von den es begleitenden Metallen, insbesondere vom Eisen, zuvor auf nassem Wege getrennt werden muss. Sobald es sich, namentlich bei grösseren Erzankäufen, bei Streitigkeiten zwischen Käufer und Verkäufer um genauere Resultate handelt, sind dieselben stets nur durch die gewichtsanalytische Bestimmung zu erreichen. In neuerer Zeit ist man bestrebt, nach den Erfolgen, welche man beim Kupfer sowie auch beim Nickel und Kobalt durch die elektrolytische Ausscheidung dieser Metalle erzielt hat, auch das Zink aus seiner ammoniakalischen Lösung, behufs seiner Bestimmung, durch den elektrischen Strom abzuscheiden, und scheinen

die darauf gerichteten Bemühungen befriedigende Resultate zu ergeben. — Das Cadmium wird stets auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt.

Rohstoff und Betrieb. Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile im Galmei. Ein Theil des fein zerriebenen Erzes (circa 1 g) wird in einem Porcellantiegel stark geglüht, der Rückstand wird gewogen.

Bestimmung des Schwefelgehaltes in der abgerösteten Zinkblende. Dieselbe erfolgt in bekannter Weise; aus der Lösung der Substanz in Königswasser wird die Schwefelsäure durch Bariumchlorid gefällt. Ueber die maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure mittelst Bariumchloridlösung s. S. 301. Meist begnügt man sich jedoch damit, die Vollendung der Röstung durch einfache qualitative Versuche zu controliren. Man beobachtet z. B. die Wirkung, welche das mit Salzsäure erwärmte Röstgut auf feuchtes Bleipapier ausübt, oder man streut etwas von dem Pulver auf schmelzendes Kaliumchlorat, wobei, falls die Röstung noch nicht zu Ende geführt ist, ein mehr oder minder lebhaftes Aufblitzen stattfindet.

Bestimmung des Zinkgehaltes in den Erzen. 1) *Aufschliessung des Erzes und Trennung des Zinks von den begleitenden Metallen.*

a) Erste Methode. Das fein zerriebene Pulver (je nach dem Gehalte 0,5 bis 2 g) wird in einer tiefen, mit Glasplatte bedeckten Porcellanschale in mässig verdünnter Salzsäure (bei Blenden setzt man, um das Eisen zu oxydiren, etwas Kaliumchlorat zu) aufgelöst. Bei Anwesenheit von Kieselzinkerz muss zuerst längere Zeit, während welcher man die Flüssigkeit umrührt, zum Sieden erhitzt werden. Die Lösung wird darauf (am besten im Wasserbade) behufs Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne abgedampft; die staubtrockne Masse wird mit Salzsäure gleichmässig befeuchtet und nach halbstündigem Stehen mit Wasser zum Sieden erhitzt. Nachdem man die Kieselsäure von der Lösung, welche das Zink und die anderen Metalle enthält, durch Filtration getrennt hat, scheidet man aus derselben Eisen und Aluminium ab. Dies kann entweder durch Neutralisation mit Natriumcarbonat und Kochen mit Natriumacetat (Seite 288) geschehen oder durch Uebersättigung und halbstündige Digestion mit Ammonhydroxyd, welchem man behufs leichterer Lösung des Zinks etwas Ammoncarbonat zusetzt; im letzteren Falle wird der Niederschlag erst längere Zeit mit kaltem ammoniakalischem Wasser, später mit heissem Wasser ausgewaschen. Die Trennung mittelst Ammonhydroxyd ist einfacher und wird gewöhnlich angewandt, ist aber ungenauer, weil das niederfallende Eisenhydroxyd nicht unbedeutende Mengen von Zinkhydroxyd zurückhält. Je grösser die Menge des Eisens ist, desto grösser ist der Fehler. Für technische Zwecke wird, wenn der Eisengehalt nicht gross ist, der erwähnte Fehler meist

vernachlässigt, bei grösseren Eisenmengen jedoch dadurch verringert, dass man das gefällte Eisenhydroxyd (und das Aluminiumhydroxyd) noch einmal in Salzsäure löst, diese Lösung mit Ammonhydroxyd und Ammoncarbonat übersättigt und das Filtrat von dem dadurch erhaltenen Niederschlag der Hauptlösung zufügt, eine Operation, welche unter Umständen mit dem Niederschlage noch einmal wiederholt wird. Die Filtration des Eisenhydroxyds kann man dadurch umgehen, dass man die Flüssigkeit bis zu einem bestimmten Volumen (etwa 500 ccm) verdünnt und für den Versuch, nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, 200 ccm mit der Pipette abhebt oder abfiltrirt. Es entsteht hierbei, zwar durch Vernachlässigung des Volumens des Niederschlages, eine neue Fehlerquelle, welche jedoch nicht von Belang ist und überdies dem Fehler, welcher durch Vernachlässigung des im Niederschlage enthaltenen Zinks entsteht, entgegenwirkt.

Da die Trennung kleiner Mengen Eisen von grösseren Mengen Zink durch Natriumcarbonat und -acetat stets mit Schwierigkeiten verknüpft ist und eine nochmalige Auflösung und Fällung des Niederschlages erfordert, so wird man, bei Anwesenheit von wenig Eisen, stets der Ammoniakmethode den Vorzug geben, zumal bei nochmaliger Lösung und Fällung des Niederschlages der Fehler sehr gering wird. Bei einem grösseren Eisengehalte, und wenn das Zink gewichtsanalytisch bestimmt werden soll, führt jedoch stets die Methode mittelst Natriumcarbonat und -acetat zu genaueren Resultaten, wenngleich auch hier, besonders bei sehr grossen Eisenmengen, eine Wiederholung der Operation nöthig erscheint. Das nach der Ammoniakmethode erhaltene Filtrat ist unmittelbar für die maassanalytische Bestimmung des Zinks geeignet; anderenfalls wird dasselbe mit Ammonhydroxyd und Ammoncarbonat übersättigt.

Ueber eine andere Scheidung des Eisens und Zinks mittelst Oxalsäure s. S. 346.

Enthalten die Erze, wie dies häufig der Fall ist, Blei, Cadmium, Kupfer und Arsen, so entfernt man vorher Blei durch Schwefelsäure (S. 296), die übrigen Metalle durch Schwefelwasserstoff; die Oxydation des Eisens mittelst Kaliumchlorat erfolgt alsdann erst nach der letzteren Fällung und Vertreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs aus der Lösung. Kleine Mengen von Mangan fallen bei der Abscheidung des Eisens durch Ammonhydroxyd mit dem Eisen nieder; bei Anwesenheit grösserer Mengen bleibt eine bedeutende Menge in der Flüssigkeit gelöst, welche vor der Titration entfernt werden muss; es geschieht dies in einfachster Weise durch Zusatz einer Lösung von Natriumphosphat, durch welche das Mangan als schwerlösliches Ammonmanganphosphat gefällt wird. Hatte man das Eisen durch Natriumcarbonat und -acetat vom Zink getrennt, so wird das Mangan im Filtrat durch Zusatz einiger Tropfen Brom und Erhitzen der Flüssigkeit auf 40 bis 50° als Mangansuperoxyd ausgeschieden.

b) Zweite Methode. Eine andere zuweilen angewandte, weniger empfehlenswerthe Aufschliessungsmethode ist folgende: 0,5 bis 1 g des fein zerriebenen Erzes (Galmei) werden mit Salpetersäure in einem Kolben längere Zeit bis zur vollständigen Lösung resp. Zersetzung gekocht. Die Flüssigkeit wird in eine Porcellanschale gespült und zur Trockne eingedampft; die trockne Masse wird im Sandbade stärker bis zur Zersetzung der Eisen- und Mangansalze erhitzt. Man kocht die Masse alsdann mit Essigsäure, durch welche nur Zink aufgelöst wird, während Eisen und Mangan wenigstens zum grössten Theile zurückbleiben. Ein kleiner Theil des Zinks bleibt jedoch gleichfalls ungelöst, so dass der Vortheil, welchen diese Methode hinsichtlich einer bequemen Ausscheidung des Eisens und Mangans gewährt, auf Kosten der Genauigkeit erzielt wird. Die Zinklösung wird mit Ammonhydroxyd übersättigt; scheidet sich hierbei noch eine kleine Menge Eisenhydroxyd ab, so filtrirt man oder verdünnt die Flüssigkeit auf 500 ccm und filtrirt oder hebt, nachdem sich der Niederschlag klar abgesetzt hat, mit einer Pipette hiervon 200 ccm ab.

Für die gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks empfiehlt Hampe (Zeitschr. f. das preuss. Berg-, Hütten- und Salinenwesen XXV, 253) folgende Aufschliessungsmethode: circa 1 g des fein gepulverten und bei 100° getrockneten Erzes wird mit Salpetersäure im Kolben gekocht. Nachdem die Lösung stark eingedampft, wird dieselbe mit 30 ccm Salpetersäure und etwa 200 ccm Wasser vermischt und ohne sie zu filtriren mit Schwefelwasserstoff (bei Erzen, welche keine durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle enthalten, fällt selbstverständlich die Behandlung mit Schwefelwasserstoff weg) gesättigt. Der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag wird wiederum auf dem Filtrum mit mässig verdünnter Salpetersäure behandelt; nach dem Durchstossen des Filtrums und Abspülen desselben wird die Flüssigkeit stark eingedampft und nach dem Zusatz von 30 ccm Salpetersäure und 200 ccm Wasser mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Das Filtrat vereinigt man mit der Hauptlösung, welche alsdann fast bis zur Trockne eingedampft, mit Ammonhydroxyd übersättigt und filtrirt wird. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen wiederum in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Ammonhydroxyd übersättigt, welche Operation man mehrmals wiederholt; die erhaltenen Filtrate werden mit der ammoniakalischen Hauptflüssigkeit vereinigt. Bei dem ganzen Verfahren ist aus später zu besprechendem Grunde (S. 348) die Anwendung von Salzsäure vermieden.

2) *Maassanalytische Bestimmung des Zinks.* Uebersicht. Die Principien der für die maassanalytische Bestimmung des Zinks zur Anwendung gelangten Methoden sind folgende: a) Methode von Schaffner. Der Zinkgehalt wird in ammoniakalischer Lösung durch Hinzufügung von titrirter Natriumsulfidlösung bis zur vollständigen Ausfällung des Zinks ermittelt. b) Methode von Renard und

Galletti (später von Fahlberg modificirt). Aus der salzsauren Lösung wird das Zink durch eine titrirte Lösung von Kaliumferrocyanid vollständig abgeschieden. c) Methode von Schwarz. Aus der ammoniakalischen Lösung wird das Zink durch Natriumsulfid gefällt; das gefällte und ausgewaschene Zinksulfid wird mit einer Eisenchloridlösung digerirt, wobei sich Eisenchlorür bildet nach der Gleichung: $ZnS + Fe_2Cl_6 = ZnCl_2 + S + 2\,FeCl_2$; die Menge des letzteren wird mittelst Chamäleonlösung ermittelt. Von diesen Methoden ist die erste auf Zinkhüttenwerken am meisten verbreitet; sie giebt bei einiger Uebung und Beobachtung sämmtlicher Vorsichtsmaassregeln für den technischen Betrieb vollständig genügende Resultate, hat dagegen den Nachtheil, dass die Endreaction wenig charakteristisch und empfindlich und die als Titerflüssigkeit dienende Natriumsulfidlösung leicht zersetzbar ist, so dass der Gehalt derselben täglich von Neuem ermittelt werden muss. Die zweite Methode hat den Vorzug, dass eine beständige Titerflüssigkeit zur Anwendung gelangt und die Endreaction eine schärfere ist; jedoch muss diese durch Probiren ausserhalb der Flüssigkeit ermittelt werden. Ausserdem hat diese Methode vor der Schaffner'schen den Vorzug, dass ein Mangangehalt nicht nachtheilig ist, da Mangan in saurer Lösung durch Kaliumferrocyanid nicht gefällt wird. Die Methode von Schwarz ist weniger zu empfehlen, trotzdem sie den Vorzug einer schönen und scharfen Endreaction besitzt. Abgesehen von dem Umstande, dass das Zink nur auf indirectem Wege und zwar in ziemlich umständlicher Weise ermittelt wird, ist das mit grosser Sorgfalt auszuführende Auswaschen des Zinksulfids, in Folge der Eigenschaft desselben, die Poren des Filtrums zu verstopfen und die Flüssigkeit nicht durchzulassen, eine äusserst langwierige und mühselige Operation. Auch ist die Zersetzung des Zinksulfids durch Eisenchloridlösung nur bei Anwesenheit von Salzsäure vollständig und daher leicht mit Verlusten verknüpft. Endlich ist die Bestimmung des Eisens in salzsaurer Lösung mittelst Chamäleons nicht empfehlenswerth; der letztere Uebelstand würde sich vielleicht durch Anwendung einer Lösung von Ferrisulfat an Stelle von Eisenchlorid vermeiden lassen.

a) Methode mittelst Natriumsulfid. Bei der Wichtigkeit, welche die Schaffner'sche Probe für den Zinkhüttenbetrieb besitzt, ist die Literatur über dieselbe eine äusserst umfangreiche; die bemerkenswerthesten Arbeiten sind folgende: Künzel, Journal f. pr. Chemie LXXXVIII, 486; Deus, Zeitschrift f. analytische Chemie IX, 465; Schott, ibid. X, 209; Hampe, Zeitschrift für das preussische Berg-, Hütten- und Salinenwesen XXV, 253; M. A. Henninger, Bull. soc. chim. [2] 17, 112; F. Laur, Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1876, 148; Fr. A. Thum, ibid. 1876, 225; Tobler, ibid. 1876, 304. Braunlechner, Oesterreichische Zeitschrift XXVII, 445. Ausserdem vergl. Mohr, Lehrbuch der Titrirmethode, III. Aufl., S. 404.

Herstellung der Titerflüssigkeit. Man löst entweder käufliches, krystallisirtes Natriumsulfhydrat in Wasser oder sättigt eine Lösung von Natriumhydroxyd mit Schwefelwasserstoff und fügt, um überschüssigen Schwefelwasserstoff zu binden, etwas Natriumhydroxyd hinzu. Die Flüssigkeit darf nicht nach Schwefelwasserstoff riechen; ein Ueberschuss von Natriumhydroxyd schadet nichts, ist aber unnöthig. Die Concentration der Lösung wird so gewählt, dass 1 ccm etwa 0,008 bis 0,009 g Zink entspricht. Man erreicht dieselbe dadurch, dass man zuerst eine Lösung von grösserer Concentration herstellt, deren Wirkungswerth gegen Zink in der später zu besprechenden Weise ermittelt wird, und alsdann mit der leicht zu berechnenden Menge Wasser verdünnt. Bei der leichten Veränderlichkeit der Flüssigkeit müssen täglich Correcturen des Wirkungswerthes angebracht werden.

Zur Erkennung des Zeitpunktes, bei welchem das Zink vollständig ausgefällt ist, dient entweder frisch gefälltes Eisenhydroxyd, welches erst nach der Ausfällung des Zinks durch Natriumsulfid geschwärzt wird; oder man ermittelt das Ende der Reaction auf die Weise, dass man aus der Flüssigkeit entnommene Proben fortdauernd auf einen Gehalt an überschüssigem Natriumsulfid prüft. Für den letzteren Zweck benutzt man mit den Lösungen geeigneter Metallsalze getränkte Papiere, auf welchen durch einen Tropfen der Lösung, falls dieselbe überschüssiges Natriumsulfid enthält, ein schwarzer Fleck erzeugt wird. Die erstere Methode hat den Vortheil, dass das Ende der Reaction unmittelbar in der Flüssigkeit angezeigt wird; die Reaction ist jedoch wenig scharf und man erhält nur bei genügender Uebung und Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln befriedigende Resultate. Bei den Tüpfelproben ist das Ende der Reaction ziemlich scharf zu erkennen, ihre Ausführung ist aber, wenn der Zinkgehalt nicht schon annähernd bekannt ist, langwierig.

Ausführung des Versuchs. Zur Darstellung des Eisenhydroxyds, welches zur Erkennung der Ausfällung des Zinks dient, vermischt man einige Tropfen einer Lösung von Eisenchlorid (erhalten durch Auflösen von 3 g Eisen in Königswasser und Verdünnen der Lösung auf 100 ccm) in einem Porcellantiegel mit 1 bis 2 ccm starkem Ammonhydroxyd und spült den entstandenen Niederschlag in die ammoniakalische Zinklösung. Man erhält auf diese Weise zusammenhängende Flocken von Eisenhydroxyd in der Flüssigkeit, welche auch bei stärkerem Schütteln derselben nicht zertheilt werden. Die Natriumsulfidlösung lässt man aus einer Bürette anfangs schneller, gegen das Ende der Reaction langsamer zufliessen, bis eine an den Rändern der Eisenhydroxydflocken beginnende Bräunung das Ende der Reaction anzeigt. Während des Zufliessens der Natriumsulfidlösung muss die zu titrirende Flüssigkeit fortwährend geschüttelt werden, da sonst eine durch locale Uebersättigung hervorgebrachte Färbung der Flocken zu Täuschungen Veranlassung geben könnte. Durch weiteren Zusatz von Natriumsulfid-

lösung würde zwar das Eisenhydroxyd vollständig gebräunt werden, doch ist es zweckmässiger, den Beginn der Bräunung als Ende der Reaction zu betrachten, als das Ende der Bräunung abzuwarten. Auf jeden Fall muss stets bei der Titerstellung sowohl wie bei der Ausführung der Analyse derselbe Grad der Bräunung, welcher einmal als Norm für die Beendigung der Reaction festgestellt wurde, beibehalten werden.

Sobald alles Zink ausgefällt ist, tritt die Bräunung des Eisenhydroxyds nicht sofort bei dem nächsten Tropfen der Natriumsulfidlösung auf; es muss von derselben stets noch bis zum Eintritt dieser Reaction eine grössere oder geringere Menge zugesetzt werden; die hierzu nöthige Menge ist abhängig von der Menge der Flüssigkeit, in welcher das Eisenhydroxyd vertheilt ist und muss bei der Berechnung der Proberesultate berücksichtigt werden. Zur Titerstellung sowohl wie zur Ausführung der Proben werden daher stets die ammoniakalischen Flüssigkeiten auf gleiches Volumen (200 ccm auf 0,5 g Zink) verdünnt, während durch einen besonderen Versuch die Menge der Natriumsulfidlösung festgestellt wird, welche nöthig ist, um auf das in diesem Wasserquantum (welchem man noch soviel Cubikcentimeter Wasser hinzufügt, als der bei den Versuchen durchschnittliche Verbrauch an Natriumsulfidlösung beträgt) vertheilte Eisenhydroxyd einzuwirken. Diese Menge, welche 1 bis 1,5 ccm betragen kann, wird in Abzug gebracht.

Um den genauen Wirkungswerth der Natriumsulfidlösung festzustellen, löst man 10 g reines Zink in verdünnter Schwefelsäure, nimmt von der bis zu einem bestimmten Volumen (1 l) verdünnten Lösung mittelst der Pipette soviel heraus, dass der Zinkgehalt dem ungefähren Zinkgehalt der Probe nahe kommt, übersättigt mit Ammonhydroxyd und Ammoncarbonat und titrirt mit der Natriumsulfidlösung, indem man dafür Sorge trägt, dass dieselben Bedingungen (s. oben) wie bei der Probe eingehalten werden. An Stelle der Lösung des Zinks in Schwefelsäure ist auch für diesen Zweck eine Lösung des gut krystallisirenden und leicht darstellbaren Kaliumzinksulfates mit Vortheil zu verwenden.

Um die Uebelstände zu vermeiden, welche mit der Anwendung kalibrirter Gefässe verbunden sind, hat Tobler (s. o.) einen zweckmässigen Apparat construirt, welcher das Messen der Flüssigkeiten zu einer leichten und sicher auszuführenden Operation gestaltet.

Zur Erkennung der Endreaction hat man das Eisenhydroxyd auch in anderer Weise verwerthet. Man tränkt Filtrirpapier erst mit einer Lösung von Eisenchlorid und zieht dasselbe alsdann durch Ammonhydroxyd; auf diese Weise wird ein durch einen Ueberzug von Eisenhydroxyd braungefärbtes Papier erhalten, welches man auf den Boden der zu titrirenden Flüssigkeit mit Hülfe eines aufgelegten oder durchgesteckten Platindrahtes bringt. Es ist diese Methode jedoch weniger zweckmässig, als die oben beschriebene, da das Eisenhydroxydpapier nicht die Empfindlichkeit der in der Flüssigkeit schwebenden Flocken besitzt.

Es ist bereits erwähnt worden, dass man häufig vorzieht, die Beendigung der Analyse ausserhalb der Flüssigkeit durch sogenannte Tüpfelproben festzustellen. Für diesen Zweck sind folgende Reagenspapiere besonders geeignet: Schreibpapier, mit basischem Wismuthnitrat bestrichen; Filtrirpapier, mit einer Lösung von Kobaltchlorür (0,35 g in 100 ccm Wasser) getränkt; Filtrirpapier, welches mit einer Lösung von Bleiacetat getränkt und dann durch eine Lösung von Ammoncarbonat gezogen ist. Da diese Reagenspapiere jedoch auch durch das in der Flüssigkeit fein zertheilte Zinksulfid geschwärzt werden können, verfährt man bei der Ausführung der Tüpfelprobe am zweckmässigsten so, dass man auf das Reagenspapier etwas angefeuchtetes Filtrirpapier legt und hierauf unter leichtem Andrücken des Glasstabes einen Tropfen der zu prüfenden Lösung bringt. Enthält diese Natriumsulfid, ist also das Zink ausgefällt, so erscheint, wenn man das Papier sorgfältig abhebt, an der benetzten Stelle des Reagenspapiers ein bräunlicher Fleck. Mohr (Titrirmethoden 3. Auflage, S. 406) empfiehlt als empfindliches Reagens ein Gemisch der Auflösungen von Bleizucker, weinsaurem Natrium und Natriumhydroxyd, welches sich in einer Flasche befindet, an deren Korkstopfen eine in die Flüssigkeit reichende, am unteren Ende zugespitzte und zugeschmolzene Glasröhre befestigt ist. Wird mittelst derselben ein Tropfen des Reagens auf Filtrirpapier gebracht und lässt man alsdann einen Tropfen der Probeflüssigkeit daneben fallen, so erscheint an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten, sobald die Ausfällung des Zinks beendigt ist, ein dunkler Streifen; die Farbe desselben ist intensiver, wenn man erst die Bleilösung und dann die Zinklösung auf das Papier bringt, als wenn man umgekehrt verfährt.

Ist bei Anwendung der Tüpfelprobe der Zinkgehalt nicht bereits annähernd bekannt, so kommt man am schnellsten und sichersten zum Ziele, wenn man die Zinklösung auf ein bestimmtes Volumen (etwa 500 ccm) verdünnt und alsdann zwei Proben mit je 200 ccm anstellt; in der einen ermittelt man, indem man stets ganze Cubikcentimeter der Natriumsulfidlösung zufliessen lässt, die ungefähre (bis auf 1 ccm genaue) Menge der zur Ausfällung nöthigen Titrirflüssigkeit, so dass man bei der zweiten Probe durch nur wenige Versuche das Ende der Reaction mit Sicherheit erkennt.

b) Methode mittelst Kaliumferrocyanid. (Galletti, Zeitschrift für analytische Chemie IV, 213; VIII, 135: XIV, 189; Renard, Dingl. pol. Journ. CXC, 229; Fahlberg, Zeitschrift für analytische Chemie XIII, 379.) Der Lösung des Kaliumferrocyanids giebt man eine solche Concentration, dass 100 ccm 1,5 g Zink fällen, so dass jeder verbrauchte Cubikcentimeter bei Anwendung von 1,5 g Probesubstanz 1 Proc. Zink anzeigt. Die ammoniakalische Zinklösung wird mit Salzsäure schwach sauer gemacht; man lässt aus einer Bürette so lange Kaliumferrocyanidlösung zufliessen, bis ein Tropfen auf einem Porcellanschälchen

mit mehreren Tropfen einer verdünnten Uranlösung zusammengebracht eine intensiv braune Färbung verursacht. Diese Probe hat sich zu Oker a. H. seit längerer Zeit als currente Betriebsprobe bewährt.

c) Methode mittelst Chamäleons. Die ammoniakalische Zinklösung wird mit Natriumsulfid in geringem Ueberschuss versetzt; es fällt Zinksulfid nieder, welches abfiltrirt und sehr sorgfältig ausgewaschen wird. Das Filtrum mit dem Zinksulfid wird in eine Flasche gebracht, welche eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von überschüssigem Eisenchlorid (eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Ferrisulfat wäre vielleicht vorzuziehen) enthält, und schnell zugestöpselt wird. Nach einige Zeit lang fortgesetzter Digestion hat sich das Zinksulfid unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Eisenchlorür gelöst, worauf die Menge des letzteren mittelst Chamäleonlösung bestimmt wird.

Ueber eine andere maassanalytische Bestimmungsmethode des Zinks, welche auf der Eigenschaft des Kaliumferricyanids beruht, bei Gegenwart von Zinklösungen durch Kaliumjodid zu Kaliumferrocyanid unter Ausscheidung einer dem Zinkgehalt entsprechenden und in bekannter Weise zu ermittelnden Menge Jods reducirt zu werden, vergl. Mohr, Dingl. pol. Journ. CXLVIII, 118.

3) *Gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks.* Für die Zwecke der gewichtsanalytischen Bestimmung kann das Zink aus seinen Lösungen entweder durch Natriumcarbonat als basisches Zinkcarbonat oder aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff (weniger gut aus ammoniakalischer Lösung durch Ammonhydrosulfid) als Zinksulfid ausgeschieden werden. Das Zinkcarbonat wird durch Glühen in Zinkoxyd verwandelt, das Zinksulfid im Wasserstoffstrom geglüht. Die erstere Methode ist vorzuziehen, wenn das Eisen durch Natriumcarbonat und -acetat ausgefällt worden und sich in der Lösung keine anderen durch Natriumcarbonat fällbaren Oxyde befinden; die zweite dagegen, wenn das Zink sich in ammoniakalischer Lösung befindet. Neuerdings ist von Classen die Fällung des Zinks in Form von Oxalat, durch welche gleichzeitig die Trennung des Zinks vom Eisen bezweckt wird, in Vorschlag gebracht.

a) Bestimmung des Zinks als Zinkoxyd. Zu der mässig verdünnten Lösung (aus welcher Eisen durch Natriumcarbonat und Natriumacetat gefällt worden) setzt man eine Lösung von Natriumcarbonat hinzu, so dass sämmtliches Zink ausgefällt wird (ein beträchtlicher Ueberschuss ist zu vermeiden) und erhitzt die Flüssigkeit kurze Zeit bis zum Kochen. Sobald der Niederschlag nach Entfernung der Flamme sich abgesetzt hat, bringt man zunächst die klare Flüssigkeit, später den Niederschlag auf das Filtrum und wäscht denselben mit kochendem Wasser sorgfältig aus. Zu dem Filtrat setzt man etwas Ammonhydrosulfid; entsteht hierdurch noch ein geringer Niederschlag, wie dies bei Anwendung eines

zu grossen Ueberschusses von Natriumcarbonat mitunter einzutreten pflegt, so wird derselbe auf einem kleinen Filtrum gesammelt und entweder nach c) (s. u.) behandelt, oder wiederum durch etwas Salzsäure in Lösung gebracht, aus welcher man die kleine Menge Zink durch Natriumcarbonat fällt. Das lufttrocken gewordene Zinkcarbonat wird so gut wie möglich vom Filtrum losgerieben und in einen gewogenen Porcellantiegel geschüttet, während das Filtrum mit einer Lösung von Ammonnitrat befeuchtet, auf dem Deckel getrocknet und zu Asche verbrannt wird. Nachdem die Asche dem Niederschlage im Tiegel zugefügt worden, glüht man bei bedecktem Tiegel, wodurch sich das Zinkcarbonat in Zinkoxyd verwandelt, welches gewogen wird. Das Filtrum muss so gut wie möglich vom Zinkoxyd befreit und vollständig eingeäschert werden, da sonst bei der leichten Reducirbarkeit und Flüchtigkeit des Zinks leicht Verluste entstehen können. Sicherer, wenn auch umständlicher, ist es, den Niederschlag vom Filtrum möglichst loszulösen, auf etwas Glanzpapier zu bringen, das dem Filtrum Anhaftende in Salpetersäure zu lösen, die erhaltene Lösung im gewogenen Porcellantiegel zu verdampfen, den Rückstand zu glühen und alsdann die Hauptmasse des Niederschlages hinzuzufügen. Uebergiesst man das geglühte und gewogene Zinkoxyd mit heissem Wasser, so darf letzteres keine alkalische Reaction zeigen; ist dies der Fall, so war das Zinkcarbonat nicht genügend gewaschen und das Zinkoxyd muss nach dem vollständigen Auswaschen noch einmal geglüht und gewogen werden.

Sind in der Lösung Ammonsalze enthalten, so muss das Kochen mit Natriumcarbonat so lange fortgesetzt werden, bis ein Ammoniakgeruch nicht mehr wahrnehmbar ist. Da diese Operation, namentlich bei Anwendung von grösseren Mengen Ammonsalzen, etwas langwierig ist und leicht zu Verlusten führt, dürfte es in den meisten derartigen Fällen gerathener erscheinen, das Zink als Zinksulfid nach c) zu fällen.

b. Fällung des Zinks als Oxalat nach Classen. (Ber. der deutschen chemischen Gesellschaft X, 1315 und 1316; Fresenius, Zeitschr. f. analytische Chemie XVIII, 190.) Zu der in einer Porcellanschale befindlichen und durch Abdampfen concentrirten Lösung, welche keine freie Säure enthalten darf, setzt man soviel einer Lösung von Kaliumoxalat (1 : 3), dass der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder löst, und fügt unter Umrühren concentrirte Essigsäure (80 Proc.) im Ueberschuss hinzu. Anstatt der Essigsäure kann man auch ein aus gleichen Volumen bestehendes Gemisch von Essigsäure (80 Proc.), Alkohol (95 Proc.) und Wasser anwenden. Die Flüssigkeit wird einige Zeit im Wasserbade auf 50 bis 60° erwärmt. Das Zinkoxalat wird auf dem Filtrum mit oben erwähnter Mischung oder einem Gemisch von 2 Vol. concentrirter Essigsäure (80 Proc.) und 1 Vol. Wasser ausgewaschen. Durch Glühen verwandelt sich das Zinkoxalat in Zinkoxyd, welches gewogen wird.

c) Bestimmung des Zinks als Zinksulfid. Man setzt zu der Zinklösung vorsichtig eine Lösung von Natriumcarbonat, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, bringt diesen durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure in Lösung, leitet kurze Zeit Schwefelwasserstoff durch dieselbe, setzt etwas Natriumacetat hinzu und vollendet jetzt die Ausfällung durch Schwefelwasserstoff. Den Niederschlag lässt man sich gut absetzen, filtrirt ihn ab und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, dem man etwas Natriumacetat zugesetzt hat, aus. Aus der ammoniakalischen Lösung kann man das Zink auch durch frisch dargestelltes Ammonhydrosulfid ausfällen. Man bedeckt das Gefäss mit einer Glasplatte und lässt das Zinksulfid bei mässiger Digestionswärme sich gut absetzen; alsdann bringt man zunächst die klare Flüssigkeit auf ein geräumiges Filtrum von bekanntem Aschengehalt, wäscht den Niederschlag im Becherglase durch Decantiren mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser mehrmals aus und bringt zuletzt den Niederschlag auf das Filtrum, auf welchem man ihn noch weiter bei möglichstem Luftabschluss (vergl. die S. 275 bei der Filtration des Kupfersulfids erwähnten Vorsichtsmaassregeln) mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auswäscht. Die Filtration und das Auswaschen des Zinksulfids sind stets mit Unannehmlichkeiten verknüpft, da dasselbe leicht die Poren verstopft und die Filtration äusserst langsam von Statten geht. Sind im Filtrate keine feuerbeständigen Stoffe mehr enthalten, so ist ein sorgfältiges Auswaschen nicht erforderlich; auch wenn die Flüssigkeit Alkalisalze enthält, ist es vorzuziehen, das Auswaschen nur kurze Zeit fortzusetzen, den Niederschlag alsdann in Salzsäure zu lösen und aus der Lösung, nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs, das Zink nach a) zu fällen. Das durch Schwefelwasserstoff gefällte Zinksulfid zeigt den erwähnten Uebelstand in geringerem Grade, als das durch Ammonhydrosulfid gefällte; es wird daher in den meisten Fällen der Fällung durch Schwefelwasserstoff der Vorzug zu geben sein, zumal man auf diese Weise gleichzeitig eine Trennung vom Mangan (auch von etwa anwesendem Nickel und Kobalt) erzielt.

Soll das Zinksulfid als solches bestimmt werden, so reibt man dasselbe nach dem Trocknen vom Filtrum los, bringt es auf etwas Glanzpapier und verbrennt das Filtrum in einem gewogenen, unglasirten Porcellantiegel zu Asche. Das Zinksulfid bringt man hierauf gleichfalls in den Tiegel, fügt etwas Schwefel hinzu und glüht schwach, während man durch den Deckel einen Strom getrockneten, reinen Wasserstoffgases leitet; anfangs erhitzt man nur mässig, um in dem Niederschlage enthaltene Ammonsalze zu verjagen, später stärker, jedoch nicht bis zum starken Glühen des Tiegels. Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt das Zinksulfid. Zur Erzielung eines sicheren Resultates muss das Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom und das Wägen noch einmal wiederholt werden.

Beim Erhitzen des Zinksulfids kann, wenn dasselbe Ammon-

chlorid enthält, sich etwas Zinkchlorid verflüchtigen. Um diesen Verlust sowie die mit dem Auswaschen des Zinksulfids verbundenen Unannehmlichkeiten zu vermeiden, wendet Hampe in Clausthal zum Auflösen der dortigen zinkhaltigen Erze sowie auch während der ganzen Analyse Salpetersäure an Stelle von Salzsäure an, wodurch gleichzeitig der Vortheil erzielt wird, dass eine geringe Menge Mangan mit dem Eisen zugleich ausgeschieden wird (S. 340). Das Zink bestimmt derselbe alsdann in folgender Weise: Die ammoniakalische Zinklösung wird mit Essigsäure angesäuert, auf mindestens 2 l verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die Flüssigkeit mit dem Niederschlage lässt man 12 bis 24 Stunden stehen, giesst dann zunächst vorsichtig die klare Flüssigkeit und zuletzt das Zinksulfid auf das Filtrum. In Folge der starken Verdünnung der Flüssigkeit genügt das zum Ausspülen des Gefässes benutzte Schwefelwasserstoffwasser, dem man etwas Ammonacetat zusetzt, zum Waschen vollständig. Das schwefelwasserstoffhaltige Filtrat vom Zinksulfid wird mit Ammonhydroxyd übersättigt und längere Zeit stehen gelassen, um zu prüfen, ob die Fällung des Zinks eine vollständige war.

d) Elektrolytische Bestimmung des Zinks. Das Zink lässt sich nicht aus sauren, wohl aber aus ammoniakalischen Lösungen durch den elektrischen Strom abscheiden; jedoch setzt es sich alsdann nicht in fester compacter Form auf der Platinelektrode ab, so dass es nicht direct gewogen werden kann. Nach den Versuchen von Riche (Compt. rend. LXXXV, 226; Zeitschrift für analytische Chemie XVII, 216) und Parodi und Mascazzini (Ber. d. deutschen chemischen Gesellschaft X, 1098 aus Gazetta chim. ital. 1877) gelingt jedoch die elektrolytische Abscheidung des Zinks am negativen Pol in compacter geeigneter Form, wenn man die ammoniakalische Lösung mit Essigsäure ansäuert, oder die neutrale oder schwach saure Lösung mit Ammonacetat versetzt. Als positiven Pol benutzt Riche einen Platintiegel, als negativen einen Streifen oder eine Spirale von Platin. Eisen und Blei müssen vorher aus der Lösung entfernt werden. Eine sehr geringe Menge von Blei soll übrigens die compacte Ausscheidung des Zinks befördern.

Beilstein und Jawein (Ber. d. deutschen chemischen Gesellschaft 1879, 446) scheiden das Zink elektrolytisch in folgender Weise aus: Die salpetersaure oder schwefelsaure Lösung wird mit Natriumhydroxyd bis zur Entstehung eines Niederschlages und dann so lange mit Kaliumcyanidlösung versetzt, bis eine klare Lösung erfolgt. In die in einem Becherglase befindliche Flüssigkeit wird mittelst Platinelektroden der durch vier Bunsen'sche Elemente, deren Zinkcylinder eine Höhe von 15,5 cm haben, erzeugte Strom geleitet. Sobald alles Zink ausgefällt ist (in der Stunde werden im Mittel 0,1 g Zink gefällt), wird die Elektrode aus der Lösung herausgenommen, mit Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen, im Exsiccator getrocknet und

gewogen. Nach dem Wägen löst man das Zink in Salzsäure und führt die gereinigte und gewogene Platinelektrode wieder in die Lösung ein, um sich von der vollständigen Ausfällung des Zinks zu überzeugen. Das vorgängige Auflösen des Zinks ist zweckmässig, weil sonst die Ausscheidung des Metalles zu langsam erfolgt. Das auf diese Weise ausgeschiedene Zink ist sehr compact und so schwer oxydirbar, dass man die damit bedeckte Elektrode stundenlang im Luftbade bei 100° erhitzen kann, ohne dass sich das Zink oxydirt. Auf der Platinelektrode bleiben fast regelmässig schwarze Flecken zurück, welche wahrscheinlich dadurch veranlasst werden, dass ein Theil des Zinks sich mit dem Platin legirt und nach dem Auflösen fein zertheiltes Platin hinterlässt.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Cadmiums in Erzen. Das Cadmium, dessen Menge in den Zinkerzen höchstens 2 Proc. beträgt, wird entweder durch Kaliumcarbonat (falls keine anderen durch dieses Reagens fällbaren Metalle zugegen sind) in der Siedehitze als Carbonat gefällt, welches alsdann durch Glühen (es sind hier dieselben Vorsichtsmaassregeln, wie beim Glühen des Zinkcarbonats, S. 346, in Anwendung zu bringen) in Cadmiumoxyd verwandelt wird; oder man scheidet es aus schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff aus. Das letztere Verfahren wird bei der Untersuchung von Zinkerzen stets einzuschlagen sein. Die mit Schwefelwasserstoff zu behandelnde Lösung darf nicht viel freie Säure enthalten, da sonst die Fällung unvollständig ist. Das Cadmiumsulfid sammelt man auf einem gewogenen und bei 120° getrockneten Filtrum, wäscht es mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus und wägt, nachdem es längere Zeit wieder bei 120° getrocknet worden. Enthält das Cadmiumsulfid Schwefel beigemengt, was bei eisenhaltigen Erzen stets der Fall sein wird, so kann man denselben nach dem Trocknen des Niederschlages auf dem Filtrum durch Schwefelkohlenstoff ausziehen; besser ist es jedoch (besonders bei grösseren Schwefelmengen) das Cadmiumsulfid in erwärmter Salzsäure zu lösen, durch Abdampfen den Schwefelwasserstoff zu verjagen und alsdann das Cadmium durch Kaliumcarbonat zu fällen (s. o.).

Ist in der Auflösung neben Cadmium Kupfer enthalten, so fällt man letzteres nach S. 277 durch Kaliumrhodanid, und alsdann das Cadmium durch Schwefelwasserstoff. Oder man fällt Kupfer und Cadmium gemeinsam durch Schwefelwasserstoff, filtrirt die Schwefelmetalle ab und wendet alsdann zur Trennung des Cadmiums vom Kupfer eine der folgenden Methoden an: 1) Man kocht den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure; es löst sich hierdurch nur das Cadmium, welches in der filtrirten Lösung durch Kaliumcarbonat oder Schwefelwasserstoff gefällt wird. 2) Man löst den Niederschlag in Salpetersäure auf, übersättigt mit Natriumcarbonat und setzt einen Ueberschuss von Kaliumcyanidlösung hinzu. Aus der Lösung, welche die Doppelverbindungen des Kupfercyanürs und Cadmiumcyanids mit Kaliumcyanid enthält, wird durch

Ammonhydrosulfid oder Einleiten von Schwefelwasserstoff nur Cadmiumsulfid gefällt, welches man wie oben behandelt.

Nach Edgar J. Smith (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XI, 2048) lässt sich das Cadmium aus essigsaurer Lösung (von der Concentration 1 : 50), welche sich in einem als negative Elektrode dienenden Platintiegel befindet, während ein in die Lösung tauchender Platindraht als positive Elektrode dient, als fest haftender Ueberzug in gut wägbarer Form elektrolytisch abscheiden. Beilstein und Jawein (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XII, 759) fällen das Cadmium in ähnlicher Weise, wie das Zink aus der salpetersauren, alkalisch gemachten und mit Kaliumcyanid übersättigten Lösung elektrolytisch aus.

Systematischer Gang der Analyse der wichtigsten Zinkerze.

1) *Rothzinkerz* (Zinkoxyd, meist etwas Eisen und Mangan enthaltend). Man löst das fein gepulverte Mineral in Salzsäure, neutralisirt die Lösung durch Natriumcarbonat und setzt noch etwas von diesem Reagens hinzu, so dass sämmtliches Eisen nebst etwas Zink und Mangan gefällt wird. Der abfiltrirte Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und in dieser Lösung Eisen vom Zink und Mangan durch Natriumcarbonat und -acetat nach S. 288 getrennt; das Filtrat wird mit der Hauptlösung vereinigt. Nach Zusatz von etwas Natriumacetat und starker Verdünnung fällt man das Zink durch Schwefelwasserstoff als Zinksulfid (S. 347), dampft nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure das Filtrat auf ein kleines Volumen ab, übersättigt mit Natriumcarbonat und erhitzt zum Kochen. Es fällt Mangancarbonat nieder, welches gut ausgewaschen, getrocknet und durch starkes Glühen in Manganoxydoxydul (Mn_3O_4) verwandelt und als solches gewogen wird. Das letztere ist noch auf einen Gehalt an kleinen Mengen Zink zu prüfen.

2) *Kieselzinkerz* ($SiO_2 . O_2Zn, H_2O$). Das Wasser wird in einem Theile der Substanz durch den Glühverlust bestimmt. Einen anderen Theil (sehr fein gepulvert) erhitzt man mit Salzsäure unter fortwährendem Umrühren in einer Platinschale (weniger gut in einer tiefen Porcellanschale) zum Kochen, dampft die Lösung im Wasserbade behufs Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, befeuchtet die trockne Masse mit Salzsäure, verdünnt nach einiger Zeit mit kochendem Wasser und filtrirt die Kieselsäure ab. Das Zink wird nach S. 345 durch Natriumcarbonat gefällt und bestimmt. Ist Eisen vorhanden, so erfolgt die Trennung des Eisens vom Zink nach S. 338 oder bei kleinen Mengen wie in 1).

3) und 4) *Galmei* (Zinkcarbonat) und *Blende* (Zinksulfid). Die Analyse dieser Mineralien bietet nichts Bemerkenswerthes. Kohlensäure im Galmei wird durch den Glühverlust oder mittelst besonderen Apparates aus dem Gewichtsverlust, welchen das Erz bei der Behandlung mit Säuren erleidet, Schwefel in der Zinkblende nach S. 278 bestimmt. Die Lösung kann Cadmium und Eisen enthalten, welche, wie mehrfach erwähnt, vom Zink getrennt und bestimmt werden.

Erzeugniss. 1. **Zink.** Das käufliche Zink kann als Verunreinigung Cadmium, Arsen, Antimon, Blei, Eisen, Kupfer, Kohle und Mangan enthalten, von denen namentlich Arsen, Blei und Eisen für viele Zwecke nachtheilig sind. Zum (qualitativen) Nachweis dieser Stoffe löst man einige Gramme in Salpetersäure (es bleibt hierbei Kohle zurück), versetzt die Lösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und dampft beinahe bis zur Trockne ein; beim Verdünnen durch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser bleibt Bleisulfat zurück (welches beim Anfeuchten mit Ammonhydrosulfid sich schwärzen muss). Einen Theil der Lösung übersättigt man mit Ammonhydroxyd: Blaufärbung beweist die Anwesenheit von Kupfer. Zu einem anderen Theile der Lösung setzt man Kaliumrhodanid: eine starke Röthung der Flüssigkeit deutet auf Eisen. Durch einen dritten, erwärmten Theil der Lösung leitet man Schwefelwasserstoff: ein gelber oder orangefarbiger Niederschlag kann Cadmium-, Arsensulfid (auch Antimonsulfid) enthalten. Durch Behandlung desselben mit Natriumsulfidlösung werden Arsensulfid und Antimonsulfid ausgezogen, während Cadmiumsulfid zurückbleibt. Letzteres wird zum weiteren Nachweise in Salzsäure gelöst; die Lösung giebt bei Anwesenheit von Cadmium mit Kaliumhydroxyd einen weissen, mit Ammonhydroxyd einen ähnlichen, aber im Ueberschusse auflöslichen und mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag. Die Lösung in Natriumsulfid wird mit Salzsäure und Kaliumchlorat bei mässiger Wärme digerirt, vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, mit Weinsäure versetzt und mit Ammonhydroxyd übersättigt; in dieser Flüssigkeit entsteht bei Gegenwart von Arsen auf Zusatz von Magnesiamischung (bei kleinen Mengen erst nach einiger Zeit) ein weisser krystallinischer Niederschlag von Ammon-Magnesiumarseniat, welcher in zweifelhaften Fällen im Marsh'schen Apparat auf Arsen zu prüfen ist; das Filtrat giebt bei Anwesenheit von Antimon mit Schwefelwasserstoff behandelt, einen orangerothen Niederschlag. Ist neben Cadmium, Arsen und Antimon gleichzeitig Kupfer vorhanden, so wird dieses auch durch Schwefelwasserstoff gefällt (der Niederschlag ist alsdann schwarz gefärbt). Es bleibt nach der Behandlung mit Natriumsulfidlösung beim Cadmiumsulfid zurück; aus diesem Gemenge wird durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure das Cadmium ausgezogen und wie oben erwähnt nachgewiesen. Spuren von Mangan, welche im Zink enthalten sein können, weist man nach, indem man die Lösung in überschüssiger Salpetersäure mit Mennige oder Bleisuperoxyd kocht; bei der Anwesenheit der geringsten Spuren von Mangan färbt sich die Lösung rothviolett.

Antimon und Arsen können auch nach der Marsh'schen Probe oder in folgender Weise ermittelt werden: Man löst das Zink in einem Kolben in verdünnter Schwefelsäure auf und leitet das sich entwickelnde Wasserstoffgas in eine Lösung von Silbernitrat; bei Anwesenheit von Antimon entsteht ein schwarzer Antimon und Silber enthaltender Nieder-

schlag, während durch Arsenwasserstoff metallisches Silber unter Bildung von (gelöst bleibender) arseniger Säure gefällt wird. Aus dem Niederschlage kann man Antimon durch Erwärmen mit Königswasser ausziehen und in der Lösung durch Schwefelwasserstoff nachweisen. Die Anwesenheit von arseniger Säure giebt sich bei sorgfältiger Neutralisation der Silberlösung mit Ammonhydroxyd (ein Tropfen genügt meist) durch die Entstehung eines gelben Niederschlages (Silberarsenit) zu erkennen.

Zur (quantitativen) Bestimmung von Blei, Eisen und Cadmium löst man 10 bis 20 g Zink in Salpetersäure, scheidet das Blei nach S. 296 als Bleisulfat ab, fällt das Cadmium durch Schwefelwasserstoff (S. 349) und schliesslich das Eisen (nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs und Oxydation) durch Ammonhydroxyd. Der durch letzteres erzeugte, etwas Zink enthaltende Niederschlag wird wieder in Salzsäure gelöst; aus der Lösung fällt man bei kleineren Mengen Eisenhydroxyd noch einmal durch Ammonhydroxyd, während bei grösseren Mengen Eisen vom Zink durch Neutralisation mit Natriumcarbonat und Kochen mit Natriumacetat geschieden wird. Sind Kupfer und Arsen vorhanden, so fallen dieselben mit dem Cadmium nieder; der Niederschlag wird alsdann wieder in Königswasser gelöst. Aus dieser Lösung fällt man nach Zusatz von Weinsäure und Uebersättigung mit Ammonhydroxyd durch Magnesiamischung Ammonmagnesiumarseniat, welches nach S. 282 behandelt wird; Kupfer und Cadmium werden im Filtrat nach S. 349 geschieden und bestimmt.

2. Zinkstaub. Um im Zinkstaube, einem Gemenge von metallischem Zink und Zinkoxyd, den Gehalt an ersterem zu bestimmen, löst Fresenius (Zeitschrift f. analytische Chemie, Bd. XVII, S. 465) eine gewogene Menge (circa 3 g) in verdünnter Schwefelsäure auf, leitet das entweichende Wasserstoffgas, nachdem es sorgfältig durch Chlorcalcium getrocknet worden, durch eine Röhre mit Kupferoxyd, in welcher es nach Art der organischen Elementaranalyse zu Wasser verbrannt wird; letzteres wird in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen und gewogen, aus seiner Menge berechnet man den Zinkgehalt (1 Mol. H_2O = 1 At. Zn). S. a. Drowsen, Zeitschr. f. anal. Chemie 1880, S. 50; F. Beilstein und L. Jawein, Ber. d. deutschen chem. Ges. 1880, S. 947.

3. Zinkabfälle. Eine grössere Menge (mehrere Pfund) wird in Salzsäure gelöst. Von der filtrirten und auf ein bestimmtes Volumen (7 bis 8 l) verdünnten Lösung entnimmt man mittelst der Pipette oder Bürette mehrere Male kleine abgemessene Mengen und bestimmt in denselben maassanalytisch den Zinkgehalt. Aus dem Durchschnitt der erhaltenen Resultate berechnet man den Durchschnittsgehalt der Abfälle an Zink.

Systematischer Gang der Analyse der wichtigsten Zinklegirungen. 1) *Kupfer und Zink* (s. a. S. 289). Die Analyse des

Messings lässt sich auf elektrolytischem Wege ausführen, indem man zunächst aus der salpetersauren Auflösung das Kupfer (S. 271) und alsdann aus essigsaurer, resp. alkalischer, mit Kaliumcyanid übersättigter Lösung das Zink (S. 348) elektrolytisch abscheidet. Sind gleichzeitig Zinn und Blei zugegen, so wird die Zinnsäure beim Auflösen durch Salpetersäure abgeschieden (S. 290), während das Blei bei der elektrolytischen Abscheidung des Kupfers aus saurer Lösung sich am positiven Pol in Form von Bleisuperoxyd absetzt. Vor der Abscheidung des Zinks muss etwa vorhandenes Eisen durch Ammonhydroxyd ausgefällt werden.

2) Silber und Zink s. S. 325.

3) Kupfer, Zink und Nickel (Neusilber) s. S. 370.

---

8) Nickel und Kobalt.

Uebersicht. Nickel. Die zur Fabrikation des Nickels dienenden Erze sind: Nickelkies, Rothnickelkies, Weissnickelkies, Antimonnickel, Nickelglanz; ausserdem wird ein grosser Theil des Nickels aus Hüttenproducten, welche man besonders bei der Smaltefabrikation und der Kupfergewinnung (Speisen, nickelhaltiger Kupferstein u. a.) erhält, gewonnen. Bei der Bedeutung, welche neuerdings das Nickel als Münzmetall und für die Herstellung wichtiger Legirungen, insbesondere des Neusilbers, erhalten hat, ist auch das Erzeugniss, Nickel sowie die Legirungen desselben, häufig Gegenstand der analytischen Untersuchung.

Da die zur Verarbeitung kommenden Erze und Hüttenproducte meist eine complicirte Zusammensetzung besitzen, welche die Trennung des Nickels von anderen gleichzeitig vorhandenen Metallen nothwendig macht, so ist sowohl die auf Ausscheidung des Metalls beruhende trockene Probe als auch der gewichtsanalytische Weg meist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Die Schwierigkeiten, welche der trocknen Probe entgegenstehen, sind von Plattner mittelst eines Kunstgriffes zum grossen Theil gehoben, indem bei der von demselben angegebenen Probe nicht, wie dies sonst der Fall zu sein pflegt, die Herstellung des Metalles selbst, sondern einer leicht von constanter Zusammensetzung zu erhaltenden Verbindung desselben mit Arsenik angestrebt wird. In dieser Form hat die Nickelprobe allgemeinen Eingang gefunden; man erhält durch dieselbe, die nothwendige Uebung und Erfahrung vorausgesetzt,

unter den später zu erwähnenden Bedingungen in kurzer Zeit befriedigende Resultate. Bei Bestimmungen, von denen eine grössere Genauigkeit verlangt wird, ist jedoch der nasse Weg, wenn auch umständlicher, nur allein zulässig. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Nickels hat in der Neuzeit eine wesentliche Vereinfachung und Verbesserung erhalten, insofern als es gelungen ist, das Nickel (und Kobalt) auf elektrolytischem Wege aus ammoniakalischen Lösungen als Metall in cohärenter, zum Wägen geeigneter Form abzuscheiden. Auf dem Wege der elektrolytischen Ausfällung lässt sich das Nickel mit grosser Schärfe und Genauigkeit bestimmen, jedoch nur dann, wenn die zum Gelingen des Verfahrens erforderlichen, durch die Erfahrung festgestellten Vorschriften genau eingehalten werden; daher wird diese Methode auch nur dann mit Vortheil auszuführen sein, wenn es sich um eine grosse Anzahl stets wiederkehrender Bestimmungen handelt, während für einzeln vorkommende Untersuchungen in der Regel das gewöhnliche gewichtsanalytische Verfahren vorzuziehen ist.

Die vorgeschlagenen maassanalytischen Methoden können, da sie die vorhergehende Trennung des Nickels von anderen Metallen erfordern, und nur unter bestimmten, nicht immer einzuhaltenden Bedingungen anwendbar sind, nur in Ausnahmefällen die Gewichtsanalyse ersetzen.

Die Erzeugnisse, Nickelmetall und Legirungen, werden fast immer auf gewichtsanalytischem Wege (unter Zuhülfenahme der elektrolytischen Abscheidung des Nickels) untersucht.

Kobalt. Die technische Verwerthung der Kobalterze (Speisskobalt, Kobaltkies, Glanzkobalt), die Smaltefabrikation, einst ein blühender Industriezweig, ist in Folge der Fabrikation des künstlichen Ultramarins in den Hintergrund getreten. Zur Bestimmung des Kobaltgehaltes für Zwecke der Smaltefabrikation wird eine empirische Probe angestellt, welche einen Schluss auf die Qualität und Quantität der aus einer bestimmten Menge des Erzes zu erzielenden Farbe gestattet. Bei dieser Probe (Darstellung der Smalte im Kleinen) scheidet sich, wie bei der Fabrikation, eine Speise ab, welche aus den Arsenverbindungen des Nickels, Kupfers, Silbers, auch Wismuths besteht und deren Gehalt an nutzbaren Metallen, namentlich Nickel und Kupfer, bei der Werthbestimmung des Erzes mit in Rechnung zu ziehen ist.

Von der Bestimmung des Kobalts auf trocknem und nassem Wege gilt das vom Nickel Gesagte. Da das Kobalt einen nie fehlenden Begleiter des Nickels bildet, so erhält man bei den erwähnten Proben zunächst die Menge beider, in dem Probematerial enthaltener Metalle und es muss alsdann noch die Menge wenigstens eines derselben ermittelt werden: es ist daher die Kenntniss der zur Trennung des Kobalts vom Nickel dienenden Methoden von Wichtigkeit. Man begnügt sich unter

Umständen mit der gemeinsamen Bestimmung beider Metalle, wenn nämlich entweder beide in äusserst geringer Menge im Erze vorhanden sind, oder wenn der Kobaltgehalt im Verhältniss zum Nickelgehalt nur unbedeutend ist.

Rohstoff und Betrieb. 1) *Plattner's Probe auf Nickel und Kobalt.* Uebersicht. Ausführlich: Plattner, Beiträge zur Erweiterung der Probirkunst, und Kerl, Probirkunde 1866, S. 218. Die Probe umfasst eine grössere Anzahl auf einander folgender Operationen, welche bei einem die Arbeit überhaupt sehr erschwerenden Kupfergehalt des Erzes noch vermehrt wird.

a) Für kupferfreie Proben. $^1/_2$ bis 1 Probircentner der Probesubstanz wird, falls dieselbe Schwefel enthält (die meisten Erze und Hüttenproducte sind schwefelhaltig), zunächst auf einem Röstscherben unter der Muffel vollständig abgeröstet. (Substanzen, welche Schwefel oder Schwefelsäure nicht enthalten, z. B. Legirungen, werden unmittelbar der folgenden Operation, dem Arseniciren, unterworfen.) Aus solchen Probesubstanzen, welche Sulfate oder erdige Beimengungen in grösseren Mengen enthalten, wird zunächst unter Hinzufügung von metallischem Arsenik (um die Verschlackung des Nickels zu verhüten) durch ein reducirendes Schmelzen ein Stein gewonnen, welchen man alsdann abröstet. Um auch die letzten Spuren Schwefelsäure zu entfernen, vermischt man das abgeröstete Pulver mit ungefähr der Hälfte seines Gewichts an Ammoncarbonat und wiederholt das Erhitzen in der Muffel. Nach dem Abrösten besteht die Masse wesentlich aus den Oxyden des Eisens, Zinks, Antimons, Nickels und Kobalts nebst geringen Mengen von Arseniaten.

Die folgende Operation, das Arseniciren, hat den Zweck, die Metalle, insbesondere Nickel und Kobalt, an Arsenik zu binden. Es geschieht dies dadurch, dass man das Röstgut mit 1 bis $1^1/_2$ Probircentner metallischen Arsens in einer mit Deckel versehenen Probirtute etwa 10 Minuten in der Muffel, deren Oeffnung durch vorgelegte Kohlen verdeckt wird, glüht. Nickel und Kobalt besitzen eine grosse Verwandtschaft zum Arsen und verbinden sich mit einem Theile desselben zu Arsenmetallen, während durch den frei werdenden Sauerstoff ein anderer Theil des Arsens oxydirt wird. Auch das Eisenoxyd wird zum Theil in Eisenarsenid verwandelt, während ein anderer Theil desselben sich mit der arsenigen Säure verbindet. Blei und Wismuth verbinden sich gleichfalls mit Arsen, während Bleisulfat, welches durch den Röstprocess nur unvollständig zu zersetzen ist, zu Bleisulfid reducirt wird, Zinkoxyd bleibt unverändert. Bei Anwesenheit von Wismuth und Antimon setzt man der Masse, falls nicht genügend Blei vorhanden sein sollte, etwas Blei zu. Enthält das Erz eine grössere Menge von Kobalt, welches sich schwerer mit dem Arsen verbindet als das Nickel, und eine schwererflüssige Verbindung bildet, so fügt man etwas Eisenfeile (circa 10 Proc.) hinzu; das sich bildende leichtflüssige Eisenarsenid nimmt alsdann das Kobaltarsenid auf. Legirungen

werden in Form von Feilspähnen mit der doppelten Menge von Arsen zusammengeschmolzen; die Operation wird unter Hinzufügung von etwas Arsen wiederholt. Als Resultat dieses Processes erhält man eine zusammengesinterte Masse, welche behufs Abscheidung des Bleies und Wismuths, sowie Verschlackung der übrigen Metalle (mit Ausnahme des Eisens, Nickels und Kobalts) einem reducirend solvirenden Schmelzen unterworfen wivd. Man bringt auf die gesinterte oder geschmolzene Masse die drei- bis vierfache Menge eines Gemisches von Mehl und Pottasche, ferner etwas Glas und Borax und eine Decke von Kochsalz, auf welche ein kleines Stückchen Holzkohle gelegt wird. Bei einem Bleigehalt der Masse legt man vorher unmittelbar auf dieselbe etwas fein zerschnittenen Eisendraht (10 bis 20 Proc.). Die so vorbereitete Mischung wird wiederum in der Muffel, deren Oeffnung durch vorgelegte Kohlen theilweise geschlossen ist, oder auch im Windofen $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden lang der Kupferschmelzhitze ausgesetzt. Man erhält ein Korn, welches aus dem Gemenge von Eisenarsenid, Nickel- und Kobaltarsenid besteht; das Blei, welches gleichzeitig Wismuth, Antimon und Silber aufnimmt, sammelt sich unter demselben als geschmolzener Regulus ab und wird auf mechanischem Wege mittelst eines scharfen Messers abgeschnitten. Die Oxyde des Zinks und der anderen Metalle gehen in die Schlacke.

Von den erhaltenen Arsenmetallen wird das Eisenarsenid am leichtesten durch oxydirendes Erhitzen zersetzt; bei stärkerem Erhitzen und fortgesetztem Luftzutritt oxydirt sich das Kobaltarsenid, während das Nickelarsenid der Oxydation den grössten Widerstand leistet. Die folgende Operation hat den Zweck, das Eisenarsenid durch einen Oxydationsprocess zu entfernen; sie erfordert grosse Aufmerksamkeit und Uebung, da es wesentlich darauf ankommt, dass nur das Eisen, nicht aber Nickel und Kobalt verschlackt werden. Man erhitzt in der Muffel einen flachen Scherben, in welchem sich etwa 75 Proc. Boraxglas befinden, zum starken Glühen und wirft das Korn nebst etwas Colophonium in Papier eingewickelt in den schmelzenden Borax; man umgiebt den Scherben mit glühenden Kohlen und verschliesst die Muffelöffnung, damit das Korn möglichst schnell zum Schmelzen gelangt. Nach einigen Minuten wird die Muffel geöffnet, der Scherben etwas nach vorn gezogen und die Temperatur und Luftzufuhr derart geregelt, dass die an der Oberfläche sich bildenden Schuppen von Eisenarseniat allmälig herabgleiten und sich im Borax auflösen. Sobald die Schuppenbildung aufhört und die Oberfläche des Korns blank geworden ist, wird der Process unterbrochen; das Abkühlen des Scherbens beschleunigt man durch Eintauchen in kaltes Wasser. Während des Glühens müssen Temperatur und Luftzufuhr gut überwacht werden. Nimmt man die Probe nicht rechtzeitig aus dem Feuer, so wird auch Kobalt verschlackt und die Schlacke nimmt alsdann eine blaue Farbe an; ist die Temperatur nicht hoch genug, so „erfriert“ das Korn; ist die Temperatur dagegen zu hoch, so lässt sich der richtige Zeitpunkt, an welchem man die Probe unterbrechen muss, nicht erkennen.

Durch einige Hammerschläge wird das Korn, welches nun nur noch Nickel und Kobalt mit wechselnden Mengen Arsen enthält, von der grünlich schwarzen Schlacke entfernt. Enthält das Korn sehr viel Eisen, so wird die Schlacke durch Aufnahme von Eisen sehr strengflüssig; man unterbricht in diesem Falle die Operation, nimmt nach dem Erkalten das Korn heraus und treibt das noch vorhandene Eisen auf einem anderen Scherben mit Borax ab.

Da das erhaltene Arsen-Nickel-Kobalt-Korn noch keine constante Verbindung darstellt, sondern vielmehr überschüssiges Arsen enthält, so glüht man dasselbe mit etwas Boraxglas in einem bedeckten Tiegel in der Muffel zwischen Holzkohlenpulver $^1/_2$ Stunde bis 1 Stunde lang. Man wägt nach dem Erkalten und wiederholt das Glühen und Wägen, bis zwei Wägungen dasselbe Resultat ergeben. Das Korn hat alsdann eine der Formel $Ni(Co)._2As$ entsprechende Zusammensetzung. Um reines Nickelarsenid zu erhalten, muss endlich auch das Kobalt entfernt werden; es geschieht dies durch ein Verfahren, welches dem zur Entfernung des Eisens angewandten ähnlich ist, nur wendet man jetzt stärkere Hitze und weniger Borax an. Man unterbricht das Treiben, wenn die Oberfläche des Korns, welche von vornherein blank war und auch während der Operation blank bleibt, deutlich spiegelt und ein grünes Häutchen von Nickelarseniat sichtbar wird. In diesem Augenblick muss die Probe sofort aus dem Feuer genommen werden, weil sonst auch Verlust an Nickel eintritt. Das Korn wird gewogen, aus seiner Zusammensetzung (Ni_2As) berechnet sich der Nickelgehalt; zugleich ergiebt sich aus der Gewichtsdifferenz zwischen dem kobalthaltigen (Co_2As) und kobaltfreien Korn der Gehalt an Kobalt.

b) Plattner's Probe für kupferhaltige Erze (Hüttenproducte und Legirungen). Ist in der Probesubstanz Kupfer enthalten, so findet sich dasselbe gleichfalls im Nickel-Kobalt-Korn mit Arsen verbunden, und zwar als Cu_3As. Da dieses Kupferarsenid noch schwerer oxydirbar ist als Nickelarsenid, so erhält man nach der Verschlackung des Kobalts ein Korn, welches neben Nickelarsenid (Ni_2As) auch Kupferarsenid (Cu_3As) enthält. Aus der Differenz der beiden Körner ist daher zunächst der Kobaltgehalt zu berechnen. Plattner hat nun die Methode noch dahin erweitert, dass aus dem Nickel- und Kupferkorn auch das Nickel durch Verschlackung entfernt und schliesslich durch ein reducirendes Schmelzen ein Kupferkorn erhalten wird, aus dessen Gewicht sich unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des Nickelarsenids und Kupferarsenids auch der Nickelgehalt berechnen lässt. Man kann daher in ein und derselben Menge Probesubstanz Nickel, Kobalt und Kupfer (event. auch Blei und Silber) bestimmen.

Ueber die Kupferbestimmung s. a Winkler, Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1863, S. 345. Da jedoch dieser Theil der Plattner'schen Probe grosse Uebung und Geschicklichkeit erfordert und die Be-

stimmung des Kupfers trotzdem unzuverlässig ist, so zieht man jetzt häufig vor, das gewogene Arsen-Nickel-Kupfer-Korn in Königswasser zu lösen und das Kupfer in dieser Lösung auf nassem Wege zu bestimmen. Man neutralisirt die Lösung, übersättigt dieselbe mit einer concentrirten Lösung von Natriumsulfid, lässt die Schwefelmetalle (Kupfersulfid und Nickelsulfid in gelinder Digestionswärme) sich gut absetzen, filtrirt dieselben ab und löst sie nach dem Auswaschen (S. 275) in Salpetersäure; aus dieser Lösung wird das Kupfer nach der schwedischen Probe (S. 270) gefällt. Selbstverständlich kann auch eine andere der zur Bestimmung des Kupfers dienenden Methoden angewandt werden. Häufig verfährt man auch auf die Weise, dass man in einer Probe den Kupfergehalt auf nassem Wege bestimmt und eine andere zur Darstellung des Arsen-Nickel-Kupfer-Korns benutzt. Aber auch in dieser Form ist das Verfahren überhaupt nur anwendbar, wenn der Kupfergehalt nicht grösser als der Nickelgehalt ist. Im anderen Falle, z. B. bei nickelhaltigen Kupfererzen und Kupfersteinen, muss man das Kupfer zunächst auf nassem Wege durch Eisen (S. 270) (oder besser durch Schwefelwasserstoff S. 275) entfernen; aus dem Filtrate können alsdann (event. nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs) Eisen, Nickel und Kobalt als Hydroxyde gefällt und nach dem Trocknen und Glühen nach dem Plattner'schen Verfahren (wobei selbstverständlich die erste Operation, das Rösten, wegfällt) behandelt werden. Ueber die Behandlung kupferhaltiger Nickelerze s. a. Schweder, Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1877, S. 88, 118.

Die Nickel- und Kobaltprobe lässt sich nach Plattner auch mit kleineren Mengen mit unwesentlichen Modificationen vor dem Löthrohr ausführen (s. Plattner's Probirkunst mit dem Löthrohr, 5. Aufl., von Th. Richter, S. 601).

2) *Kobaltprobe.* Da die technische Verwerthung der Kobalterze nicht die Gewinnung von Metall, sondern die Herstellung einer blauen Farbe, des blauen Kobaltglases (Smalte) bezweckt, so sucht man dem entsprechend auch bei dem Probiren der Kobalterze nicht den Kobaltgehalt, sondern direct die Ausgiebigkeit für die Farbenfabrikation zu ermitteln. Die Probe soll einen Schluss auf die Farbenintensität, zugleich aber auch auf die Reinheit und Schönheit der Farbennüance des aus dem Erze zu erhaltenden Productes gestatten. Es werden zu diesem Zweck gewogene Mengen des gerösteten Erzes mit verschiedenen Mengen von Quarz und Potasche zusammengeschmolzen. Der Werth des Erzes ist um so grösser, je grösser die Mengen Quarz und Potasche sind, mit welchen ein bestimmtes Quantum des Probematerials zusammengeschmolzen werden muss, damit man ein Glas von der Farbenintensität eines bestimmten Probemusters erzielt. Desgleichen wird die Reinheit und Schönheit der Farbe durch Vergleichung des feingepulverten Glases mit in gleicher Weise behandelten Probegläsern beurtheilt. Dass eine derartige Probe

nur bei grosser Uebung und Erfahrung zufriedenstellende Resultate geben kann, ist einleuchtend. Es mag daher auch genügen, auf das Princip der Probe, ohne weitere Details der Ausführung, hingewiesen zu haben.

3) *Maassanalytische Methoden.* Als die relativ besten und einfachsten volumetrischen Methoden seien die von Künzel für Nickel und Kobalt und die von Winkler für Kobalt angeführt.

a) Künzel's Methode. (Journ. f. pr. Chem. LXXXVIII, 486.) Dieselbe ist der Methode von Pelouze zur Bestimmung des Kupfers (S. 262) ähnlich. Man lässt zu der ammoniakalischen, siedenden Lösung so lange aus einer Bürette Natriumsulfidlösung von bekanntem Gehalt fliessen, bis ein herausgenommener Tropfen der Lösung Bleipapier oder Papier, welches mit einer ammoniakalischen Silberlösung getränkt ist, färbt. Ein Zusatz von Salmiaklösung und häufiges Schütteln des Gefässes befördert die Abscheidung des Nickelsulfids (resp. Kobaltsulfids).

Da häufig Kupfer und Nickel in den Erzen zusammen vorkommen, da ferner durch Natriumsulfid zuerst Kupfer und dann Nickel aus der ammoniakalischen Lösung ausgefällt wird, so lassen sich mit der Natriumsulfidlösung in ein und derselben Probeflüssigkeit beide Metalle nach einander bestimmen. Man lässt zuerst zu der erwärmten Flüssigkeit so lange Natriumsulfidlösung hinzufliessen, bis mit Zinksulfid bestrichenes Papier nicht mehr geschwärzt wird; die verbrauchte Menge Natriumsulfid ist das Maass für den Kupfergehalt. Alsdann titrirt man weiter zur Bestimmung des Nickels.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nickel und Kobalt erfährt man durch diese Probe diejenige Natriumsulfidmenge, welche zur Ausfällung beider Metalle erforderlich ist. Bei grösserem Kobaltgehalt muss derselbe durch einen besonderen Versuch (s. die folgende Methode) festgestellt und die zu seiner Ausfällung nöthige Menge der Natriumsulfidlösung in Abzug gebracht werden; statt dessen kann man auch Nickel und Kobalt nach einer der später zu besprechenden Methoden (S. 364) trennen und alsdann jedes Metall für sich volumetrisch bestimmen. Der Natriumsulfidlösung giebt man zweckmässig eine derartige Concentration, dass 50 ccm 0,25 *g* Nickel fällen.

b) Winkler's Probe auf Kobalt. (Journ. f. pr. Chemie XCII, 450.) Kobaltoxydul wird in vollständig neutraler Lösung duch Kaliumpermanganat ebenso oxydirt, wie Eisenoxydul. Das Kobalt lässt sich daher ebenso wie Eisen durch genannte Titerflüssigkeit bestimmen. Bedingung ist jedoch hierbei vollständige Neutralität der Lösung, ferner die Abwesenheit von Schwefelsäure, welche die Reaction verzögert, von Phosphorsäure, Arsensäure und Salpetersäure, welche sie vollständig hindern, endlich auch von Mangan und Eisenoxydul, welche durch Kaliumpermanganat gleichfalls oxydirt werden. Die Anwesenheit von Zink,

Eisen (als Oxyd) und Nickel (bei grösseren Mengen des letzteren wird die Probe jedoch unsicher) ist nicht schädlich. Schwefelsäure wird aus der Lösung durch Bariumchlorid, Arsensäure durch Eisenchlorid (Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie VII, 48) entfernt, ohne dass es nöthig ist, die entstehenden Niederschläge abzufiltriren. Da durch das niederfallende Kobaltoxyd die Endreaction getrübt wird, so setzt Winkler der zu titrirenden Lösung feuchtes Quecksilberoxyd (durch Kaliumhydroxyd aus einer Lösung von Quecksilberchlorid gefällt und nach dem Auswaschen im feuchten Zustande aufbewahrt) hinzu, welches den Niederschlag zu Boden reisst, nach der Neutralisation noch vorhandene Spuren von freier Säure hinwegnimmt und durch Bildung von Quecksilberchlorid die Wirkung des Kaliumpermanganats auf das freiwerdende Kobaltoxydul zu begünstigen scheint.

Zur Ermittelung des Wirkungswerthes der Normallösung (welche frei von Kaliumcarbonat sein muss und durch Auflösen von 5 bis 6 g krystallisirten Kaliumpermanganats in einem Liter Wasser dargestellt wird) löst man eine gewogene Menge reinen Kobalts (dargestellt durch Glühen von mehrmals umkrystallisirtem Purpureokobaltchlorid im Wasserstoffstrom) in Salzsäure und titrirt die Lösung nach Neutralisation und Zusatz von Quecksilberoxyd bis zu beginnender Rothfärbung.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nickel und Kobalt fällt man am besten Kobalt durch Kaliumnitrit (s. S. 365), löst den Niederschlag in Salzsäure, verdampft zur Trockne und titrirt die wässerige Lösung.

Andere maassanalytische Methoden: E. Fleischer, Journ. f. pr. Chemie (N. F.) II, 48 (vergl. auch Ed. Donath, Ber. d. deutschen chemischen Gesellschaft XII, 1868); Wicke, ibidem IV, 424; Gibbs, ibidem VII, 259.

4) *Gewichtsanalytische Methoden.* Die Bestandtheile der Nickel- und Kobalterze sind ausser Nickel und Kobalt: Schwefel, Arsen, Antimon, Wismuth, Blei, Kupfer, Eisen (Mangan), ferner Kieselsäure und erdige Bestandtheile, welche als Silicate die reinen Erze begleiten. Um das Nickel und Kobalt gewichtsanalytisch zu bestimmen, müssen dieselben daher zunächst von den begleitenden Stoffen getrennt werden. Man löst das feingepulverte Erz in Königswasser oder in Salzsäure und Kaliumchlorat, dampft die Lösung in einer Porcellanschale, behufs Abscheidung der Kieselsäure, im Wasserbade zur Trockne ab, befeuchtet die trockne Masse mit Salzsäure, übergiesst dieselbe nach kurzer Zeit mit kochendem Wasser und filtrirt den Rückstand, welcher Kieselsäure, unzersetzte Gangart und Schwefel enthält, ab. Da dieser Rückstand auch noch kleine Mengen unvollkommen zersetzten Erzes enthalten kann, so behandelt man ihn, nachdem er getrocknet und noch einmal zerrieben worden, von Neuem mit Königswasser oder Kaliumchlorat und Salzsäure. Durch die Lösung leitet man Schwefelwasserstoff, wodurch Blei, Kupfer, Wismuth, Antimon und Arsen gefällt werden; da Arsen, welches in der

Lösung als Arsensäure enthalten ist, nur sehr schwierig und langsam gefällt wird, so setzt man vor der Fällung durch Schwefelwasserstoff der Lösung, um die Arsensäure zu arseniger Säure zu reduciren, etwas Natriumsulfit zu, erhitzt zum Kochen und vertreibt die überschüssige schweflige Säure durch Erwärmen oder durch Einleiten von Kohlendioxyd. Die Lösung darf jedoch in diesem Falle keine Salpetersäure enthalten, oder muss von derselben durch Abdampfen mit Salzsäure befreit werden. Die Schwefelmetalle werden unter den S. 275 erwähnten Vorsichtsmaassregeln abfiltrirt und ausgewaschen; durch das Filtrat leitet man noch einmal Schwefelwasserstoff und filtrirt noch niederfallende kleine Mengen von Arsensulfid durch ein besonderes Filtrum. Das Filtrat dampft man zunächst zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs und dann, nachdem das Eisen durch etwas Kaliumchlorat oxydirt worden, zur Verjagung des freien Chlors auf ein kleines Volumen ein und trennt Eisen, Mangan, Zink, Nickel und Kobalt nach einer der folgenden Methoden:

a) Trennung des Eisens vom Nickel und Kobalt.

α) *Methode mittelst Natriumcarbonat und -acetat.* Besonders für die Trennung grösserer Mengen Eisen von kleineren Mengen Nickel und Kobalt, und besser für die Scheidung des Eisens und Kobalts, als für die des Eisens und Nickels geeignet. Die stark verdünnte Lösung wird mit Natriumcarbonat, welches man zuerst in kleinen Stücken, später gelöst allmälig zusetzt, sorgfältig neutralisirt, bis die Flüssigkeit eine dunkelrothe Färbung angenommen hat oder auch mit so viel Natriumcarbonat versetzt, dass, während die Flüssigkeit noch stark gefärbt ist, schon eine kleine, beim Umrühren nicht mehr verschwindende Trübung eintritt. Alsdann setzt man eine ziemlich bedeutende Menge krystallisirten Natriumacetats (3 bis 10 g) hinzu und erhitzt zum Kochen, welches man kurze Zeit (circa 1 Minute) unterhält. Es fällt sich leicht absetzendes basisches Eisenacetat nieder, welches durch ein grosses Filtrum filtrirt und mit kochendem Wasser ohne Unterbrechung (während der Filtration und des Auswaschens darf die Flüssigkeit auf dem Filtrum nicht erkalten, da sich sonst etwas Eisenoxyd wieder löst) ausgewaschen wird.. Bei genauen Analysen ist es nothwendig, den Niederschlag, welcher noch kleine Mengen Nickel oder Kobalt enthalten kann, in Salzsäure zu lösen und die Lösung in gleicher Weise zu behandeln. Das Filtrat vereinigt man mit der Hauptflüssigkeit, in welcher jetzt alles Nickel und Kobalt enthalten ist. Beide Metalle werden als Hydroxyde aus der kochenden Lösung durch Kaliumhydroxyd gefällt; der Niederschlag wird mit kochendem Wasser anhaltend ausgewaschen. Ist nur Nickel vorhanden, so bestimmt man dessen Menge durch einfaches Glühen des getrockneten Niederschlages in einem Porcellantiegel, in welchem vorher das mit etwas Salpetersäure befeuchtete Filtrum zu Asche verbrannt worden ist. Ist jedoch gleichzeitig Kobalt zugegen, so

müssen die Oxyde, da Kobaltoxydul beim Glühen an der Luft wechselnde Mengen Sauerstoff aufnimmt, zu Metall reducirt werden; es geschieht dies durch starkes Glühen des Niederschlages in einem kleinen unglasirten Porcellantiegel, durch dessen durchbohrten Deckel ein Strom getrockneten, reinen Wasserstoffgases zugeführt wird. Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten, wägt und wiederholt das Glühen im Wasserstoffstrom, wonach sich häufig noch eine kleine Gewichtsdifferenz ergiebt. Man übergiesst alsdann die beiden Metalle mit etwas Wasser; zeigt dasselbe alkalische Reaction, so wäscht man sie aus (was bei einiger Vorsicht im Tiegel durch Decantation geschehen kann), trocknet, glüht noch einmal im Wasserstoffstrom und wägt wieder. Man löst hierauf in Salpetersäure (eine kleine Menge Kieselsäure, welche mitunter zurückbleibt, wird abfiltrirt, ausgewaschen und nach dem Glühen und Wägen von den Metallen in Abzug gebracht) und trennt Nickel und Kobalt nach S. 364. Selbstverständlich kann man auch die gefällten Hydroxyde in Essigsäure oder Salpetersäure lösen, nach S. 364 trennen und alsdann einzeln (das Nickel als Nickeloxyd, das Kobalt als Metall) bestimmen.

In ähnlicher Weise, wie durch Natriumcarbonat und -acetat kann man das Eisen auch als basisches Salz fällen, wenn man die verdünnte Lösung, welche keine Schwefelsäure enthalten darf, mit ziemlich viel Ammonchloridlösung vermischt, mit Ammoncarbonat bis zum Eintreten einer beim Umrühren nicht wieder verschwindenden Trübung versetzt und zum Kochen erhitzt; den Niederschlag löst man in Salzsäure, fällt mit überschüssigem Ammonhydroxyd und vereinigt das Filtrat, welches noch kleine Mengen Nickel (und Kobalt) enthalten kann, mit der Hauptflüssigkeit. Das nickel- und kobalthaltige Filtrat sammelt man in einem Kolben und fällt beide Metalle durch frisch dargestelltes Ammonhydrosulfid. Da jedoch Nickelsulfid in einem Ueberschusse dieses Reagens etwas löslich ist, muss ein solcher vermieden werden; hat sich etwas Nickel gelöst, was durch die violette oder bräunliche Färbung der Flüssigkeit angezeigt wird, so neutralisirt man sorgfältig mit Essigsäure. In jedem Falle lässt man den zugekorkten und mit ausgekochtem Wasser möglichst angefüllten Kolben in mässiger Digestionswärme etwa 24 Stunden stehen, bringt alsdann erst die klare Flüssigkeit und dann den Niederschlag auf ein geräumiges Filtrum und wäscht denselben mit Wasser, dem man etwas Ammonhydrosulfid zugesetzt hat, aus, indem man dafür Sorge trägt, dass das Auswaschen nicht unterbrochen wird und Trichter wie Becherglas stets mit der Glasplatte bedeckt bleiben. Nach dem Trocknen bringt man die Schwefelmetalle in ein Becherglas, verbrennt das Filtrum in einem Porcellantiegel zu Asche, giebt dieselbe zu dem Niederschlage und löst den letzteren in Königswasser. Aus der Lösung fällt man Nickel- und Kobalthydroxyd durch Kaliumhydroxyd und verfährt wie oben (S. 364). Um die immerhin unangenehme Fällung durch Ammonhydrosulfid zu vermeiden, kann man auch die Lösung in einer Porcellanschale auf ein kleines Volum, alsdann in einem Por-

cellantiegel zur Trockne verdampfen, die trockne Masse zur Verflüchtigung der Ammonsalze vorsichtig glühen, den Rückstand in erwärmter Salzsäure lösen und die Lösung nach S. 361 behandeln.

β) *Methode mittelst Bariumcarbonat*, nur für schwefelsäurefreie Lösungen anwendbar. Man neutralisirt die Lösung möglichst durch Natriumcarbonat, setzt mit Wasser aufgerührtes Bariumcarbonat (welches man durch Fällung von Bariumchloridlösung mit Ammoncarbonat darstellt und, ausgewaschen, unter Wasser in einer gut verstöpselten Flasche aufhebt) hinzu und lässt einige Zeit unter wiederholtem Umrühren in der Kälte stehen. Es fällt Eisenhydroxyd nieder, während eine entsprechende Menge Barium in Lösung geht. Den aus Eisenhydroxyd und überschüssigem Bariumcarbonat bestehenden Niederschlag filtrirt man ab und wäscht mit kaltem Wasser (in der Wärme werden Nickel und Kobalt gleichfalls durch Bariumcarbonat gefällt) aus. Die Nickel, Kobalt und Barium enthaltende Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt und behufs Ausfällung des Bariums mit Schwefelsäure versetzt. Im Filtrat werden Nickel und Kobalt nach S. 361 bestimmt.

γ) *Methode mittelst Ammonhydroxyds.* Dieselbe ist besonders bei der Trennung kleiner Mengen Eisen von grösseren Mengen Nickel und Kobalt mit Vortheil anwendbar, giebt aber auch bei Anwesenheit grösserer Eisenmengen genaue Resultate. Zu der sauren Flüssigkeit setzt man Ammonchlorid und überschüssiges Ammonhydroxyd und erwärmt. Nickel und Kobalt bleiben gelöst, während Eisenhydroxyd niederfällt, welches aber noch nicht rein ist, sondern stets kleine Mengen Nickel und Kobalt enthält. Man löst es daher in Salzsäure auf, fällt wiederum mit Ammonhydroxyd und wiederholt diese Operation so lange, bis das ammoniakalische Filtrat durch Ammonhydrosulfid nicht mehr gebräunt wird. Sämmtliche Filtrate werden vereinigt, aus der Lösung fällt man Nickel und Kobalt durch Ammonhydrosulfid oder nach Verjagung der Ammonsalze (durch Abdampfen zur Trockne und Glühen der trocknen Masse) und Auflösen des Rückstandes in Salzsäure, durch Kaliumhydroxyd.

δ) *Methode mittelst Oxalsäure* (nach Classen, Ber. d. deutschen chemischen Gesellschaft X, 1315 und 1316; Fresenius, Zeitschr. f. analytische Chemie XVIII, S. 190). Die neutrale, concentrirte Auflösung versetzt man mit einer genügenden Menge einer Lösung von neutralem Kaliumoxalat (1 : 3), bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat. Zu der grünen oder gelbgrünen Lösung fügt man concentrirte Essigsäure oder ein Gemisch, bestehend aus gleichen Volumen Essigsäure (80 Proc.), Alkohol (95 Proc.) und Wasser, erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbade (50 bis 60°), filtrirt den Niederschlag ab und wäscht denselben mit Essigsäure (80 Proc.) oder obiger Mischung

aus. Das Nickeloxalat wird durch Glühen in Oxyd verwandelt und als solches gewogen; das Kobaltoxalat wird zunächst durch Glühen an der Luft in Oxyd, und letzteres durch Glühen im Wasserstoffstrome in Metall verwandelt. Bei Anwesenheit beider Metalle glüht man die Oxalate im Wasserstoffstrom, wägt die Metalle und löst dieselben behufs Scheidung nach d) in Salpetersäure.

b) Trennung des Mangans vom Nickel und Kobalt. Die Anwesenheit des Mangans erschwert die Analyse bedeutend, da es an einer leicht ausführbaren Methode zur scharfen Trennung des Mangans fehlt. Neuerdings ist von Tamm (Chem. News XXVI, S. 37) zur Scheidung des Mangans und Nickels empfohlen worden, zu der schwach angesäuerten, Ammonchlorid enthaltenden Lösung Ammoncarbonat im Ueberschuss zu setzen. Es fällt hierdurch Mangancarbonat nieder; man lässt dasselbe sich in der Wärme absetzen, filtrirt und wäscht mit kochendem Wasser aus. Kobalt lässt sich auf diese Weise vom Mangan nicht trennen.

Meist behandelt man den durch Ammonhydrosulfid gefällten Niederschlag mit Essigsäure oder ganz verdünnter Salzsäure; die Sulfide des Nickels und Kobalts werden hierdurch nicht angegriffen, während Mangansulfid gelöst wird. Mitunter wird jedoch eine kleine Menge Nickel gelöst, welche man durch Abdampfen des Filtrats und nochmalige Behandlung mit Ammonhydrosulfid und Essigsäure gewinnen kann.

c) Trennung des Zinks vom Nickel und Kobalt. Ueber dieselbe (welche bei Erzen und Hüttenproducten seltener, dagegen häufiger bei Legirungen [Neusilber] vorkommt) s. S. 370. Nach Fresenius kann bei der Untersuchung zinkhaltiger Nickel- und Kobalterze das Zink in folgender Weise entfernt werden: Man löst die durch Ammonhydrosulfid gefällten Schwefelverbindungen des Zinks, Nickels und Kobalts in Königswasser, verjagt durch Abdampfen mit Salzsäure die Salpetersäure und dampft auf ein kleines Volumen ein. Alsdann setzt man so viel klein krystallisirten Salmiak zu, dass auf 0,2 g Zinkoxyd etwa 5 g Salmiak kommen, trocknet die feuchte Masse im Wasserbade ein und erhitzt vorsichtig, bis alles Ammonchlorid und mit diesem alles Zink entfernt ist. Den Kobalt und Nickel enthaltenden Rückstand löst man in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure, verdampft den grössten Theil der überschüssigen freien Säure und verfährt dann weiter nach nach d).

d) Trennung des Nickels vom Kobalt. *Uebersicht.* Da beide Metalle meist gleichzeitig vorkommen, so ist ihre Trennung von Wichtigkeit. Im Gange der Analyse erhält man dieselben, durch Kaliumhydroxyd gefällt, als Hydroxyde, welche entweder sogleich behufs ihrer Scheidung in Säuren gelöst oder nach S. 361 in Metalle verwandelt werden; da man im letzteren Falle das Gewicht der Summe beider Metalle erhält, so ist nach der Scheidung nur noch die Bestimmung eines derselben nothwendig.

Die genauesten Resultate geben die folgenden beiden Trennungsmethoden, von denen die erstere besonders empfehlenswerth ist, wenn es sich um die Abscheidung kleiner Mengen Kobalt von grösseren Mengen Nickel handelt, die andere dagegen vorzuziehen ist, wenn umgekehrt grössere Mengen Kobalt von kleineren Mengen Nickel getrennt werden sollen.

α) *Methode mittelst Kaliumnitrits.* Zur möglichst concentrirten salpetersauren oder essigsauren Lösung der Oxyde (enthält die Lösung Salzsäure oder Schwefelsäure, so fällt man die Oxyde durch Kaliumhydroxyd und löst dieselben nach dem Filtriren und Auswaschen in Salpetersäure oder Essigsäure) setzt man ziemlich viel Kaliumnitrit, so dass ein deutlicher Geruch nach salpetriger Säure wahrnehmbar ist, die Lösung jedoch noch sauer reagirt; nöthigenfalls fügt man noch etwas Salpetersäure oder Essigsäure bis zur sauren Reaction hinzu. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen der Flüssigkeit hat sich das Kobalt in Form eines Doppelsalzes von der Zusammensetzung $Co_2(NO_2)_6 + 6KNO_2$ mit wechselndem Wassergehalt (nach Stadtler) als gelber Niederschlag abgeschieden. Derselbe wird abfiltrirt und da er in Wasser nicht ganz unlöslich ist, mit einer concentrirten Lösung von Kaliumacetat oder Kaliumchlorid ausgewaschen. Das Filtrat, welchem man noch etwas Kaliumnitrit zusetzt, lässt man einen Tag stehen; scheidet sich während dieser Zeit noch eine kleine Menge Kobaltsalz ab, so wird dieselbe auf einem besonderen Filtrum gesammelt. Aus dem Filtrat wird das Nickel nach S. 361 als Nickelhydroxyd gefällt und als Nickeloxyd bestimmt; enthält das Kaliumnitrit, wie häufig, Thonerde und Kieselsäure, so löst man das gefällte Nickeloxyd nach dem Auswaschen noch einmal in Salzsäure und fällt wiederum durch Kaliumhydroxyd. Der Kobaltniederschlag wird in Salzsäure gelöst; aus der Lösung fällt man, nach Verjagung der salpetrigen Säure durch Abdampfen in der Siedehitze das Kobalt durch Kaliumhydroxyd, wäscht den Niederschlag sorgfältig mit heissem Wasser aus und reducirt ihn nach S. 361 zu Metall. Dasselbe wird durch Aufgiessen von Wasser auf die Anwesenheit von Alkali geprüft; bei alkalischer Reaction wäscht man das Kobalt aus und glüht das nun gereinigte Metall noch einmal im Wasserstoffstrom.

Bei Gegenwart von Calcium, Barium und Strontium ist die Methode nicht anwendbar, weil alsdann durch Kaliumnitrit auch in Nickellösungen ein gelber Niederschlag erzeugt wird; in diesem Falle müssen Kobalt und Nickel erst durch Ammonhydrosulfid als Schwefelmetalle ausgefällt und nach wiedererfolgter Lösung derselben geschieden werden.

β) *Methode mittelst Kaliumcyanids.* Man neutralisirt die salzsaure Lösung der Metalle mit Kaliumhydroxyd und setzt überschüssige Kaliumcyanidlösung hinzu. Durch die Lösung, welche bis zuletzt stark alkalisch sein muss, leitet man, indem man derselben von Zeit zu Zeit

etwas Natronlauge zusetzt, längere Zeit (circa 1 Stunde) Chlor; es wird hierdurch das Nickel als schwarzes Nickelsuperoxyd gefällt. Wie es scheint, kann man auch mit demselben Erfolg das Chlor, dessen Anwendung immerhin mit Umständlichkeiten verknüpft ist, durch Brom, welches man in Form von Bromwasser anwendet, ersetzen. Der Niederschlag wird erst mit kaltem, dann mit heissem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen durch starkes Glühen im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt, welches man event. durch Waschen mit Wasser von anhaftendem Alkali befreit, und nach wiederholtem Glühen im Wasserstoffstrom wägt. Die Kaliumcyanid haltende Kobaltlösung wird mit überschüssiger Salzsäure in einer Porcellanschale zur Trockne eingedampft; den Rückstand bringt man mit ein wenig Wasser in eine Platinschale und dampft wiederum unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure (zur Zerstörung der Cyanverbindungen) zur Trockne ein. Man löst alsdann in Wasser und fällt und bestimmt das Kobalt nach S. 361.

Ueber den bei der Analyse von nickel- und kobalthaltigen Erzen einzuschlagenden Gang vergleiche auch: Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. XII, S. 66.

5) *Elektrolytische Bestimmung von Nickel und Kobalt.* Ausführlich: Zeitschrift für das preussische Berg-, Hütten- und Salinenwesen, Bd. XX, S. 47. Ebenso wie das Kupfer aus saurer Lösung lassen sich Kobalt und Nickel aus ammoniakalischer Lösung elektrolytisch abscheiden. Gewöhnlich wird die Bestimmung des Kupfers mit der des Nickels (Kobalts) in der Art vereinigt, dass man zuerst aus saurer Lösung das Kupfer elektrolytisch abscheidet. Die Kobalt und Nickel enthaltende Flüssigkeit wird nach Zusatz einiger Cubikcentimeter Salzsäure oder besser Schwefelsäure auf dem Sandbade resp. Wasserbade bis zur Entfernung aller Salpetersäure abgedampft. Darauf verdünnt man mit heissem Wasser und setzt Ammonhydroxyd in geringem Ueberschuss zu; es fällt Eisenhydroxyd nieder, welches, falls seine Menge gering ist, nicht abfiltrirt zu werden braucht. Grössere Mengen Eisenhydroxyd werden abfiltrirt, ausgewaschen, wiederum in Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst und mit Ammonhydroxyd gefällt. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis das ammoniakalische Filtrat kein Nickel mehr enthält; sämmtliche Filtrate werden mit der Hauptlösung vereinigt. Nunmehr hängt man den gewogenen Platinmantel (Fig. 73 a. S. 273) ein, verdünnt so weit, dass derselbe vollständig von der Flüssigkeit bedeckt ist und lässt die Batterie wirken. Die Flüssigkeit wird immer heller, während sich Nickel und Kobalt, und zwar an der Innenseite des Mantels, mit silbergrauer Farbe festsetzen. Die Fällung ist beendet, wenn einige Tropfen der Lösung mit Ammonhydrosulfid versetzt, keine Veränderung zeigen[1]).

[1]) C. D. Braun empfiehlt zur Nachweisung kleiner Mengen Nickel das Kaliumsulfocarbonat; man füllt ein Reagenzglas halb mit Wasser, setzt zwei

(Die Entfärbung der Flüssigkeit darf unter keinen Umständen als Beweis für die Vollendung der Ausfällung angesehen werden, da die Farbe der ammoniakalischen Nickellösung nur wenig Intensität besitzt und schon bei mässiger Verdünnung verschwindet.)

Nach beendeter Ausfällung nimmt man den Platinmantel aus dem Glase, spült mit Wasser, dann mit Alkohol ab, trocknet und wägt. Sind Kobalt und Nickel gleichzeitig zugegen, so löst man die gewogenen Metalle in möglichst wenig Salpetersäure, fällt das Kobalt durch Kaliumnitrit (S. 365), löst den erhaltenen Niederschlag in möglichst wenig Salzsäure, dampft zur Verjagung der salpetrigen Säure ab, verdünnt mit Wasser, übersättigt mit Ammonhydroxyd in geringem Ueberschuss und scheidet aus dieser Lösung das Kobalt elektrolytisch ab. Grössere Mengen von Ammonchlorid, wie sie namentlich bei Anwesenheit von grösseren Mengen Eisen, welche mehrmals gefällt und gelöst werden müssen, in der Flüssigkeit enthalten sind, verhindern die vollständige Ausfällung. Man verdampft alsdann vor der Elektrolyse zur Trockne und verjagt das Ammonchlorid durch schwaches Glühen oder man fällt das Eisen durch einen geringen Ueberschuss von Ammonhydroxyd aus, scheidet, ohne abzufiltriren, das Nickel aus der Lösung elektrolytisch, löst nach beendeter Ausfällung das Eisenoxyd durch möglichst wenig Salzsäure (event. in gelinder Wärme), fällt wiederum durch Ammonhydroxyd und lässt nun die Batterie noch einmal wirken. Sind die Eisenmengen sehr bedeutend, so ist die Fällung des Eisens durch Natriumcarbonat und -acetat vorzuziehen. Die Anwesenheit des Arsens ist ohne Einfluss auf die Ausfällung; desgleichen verursacht Mangan, welches sich in braunen, an der Oberfläche schwimmenden Flocken ausscheidet, keine Schwierigkeit. Dagegen muss Zink, welches gleichfalls aus ammoniakalischer Lösung durch den elektrischen Strom ausgeschieden wird, vorher entfernt werden (S. 370). Nach George Ph. Schweder begünstigt Ammonsulfat, nach S. Sheney und E. Swallow (s. u.) Ammonphosphat die Abscheidung des Nickels. Schweder hat in einer ausführlichen Publication sämmtliche Vorsichtsmaassregeln, welche bei der elektrolytischen Abscheidung des Nickels in Anwendung zu bringen sind, beschrieben: Berg- und Hüttenmännische Zeitung XXXVI, 5, 11, 31. Ausserdem vergleiche Wrightson, Zeitschrift f. analytische Chemie XV, 303. Riche, Comptes rendus LXXXV, 226.

Tropfen des Reagens und fünf bis sechs Tropfen Ammoniak zu und schüttelt, während man von der auf Nickel zu prüfenden Flüssigkeit einige Tropfen direct in die Flüssigkeit fallen lässt; bei Gegenwart von Nickel färben sich die Tropfen rosenroth, welche Farbe besonders im reflectirten Licht deutlich erscheint. Auf Kobalt ist die Reaction weniger anwendbar. (Zeitschr. f. analyt. Chemie VII, 345.) Schweder (in der später angeführten Arbeit) hat mittelst dieser Reaction beobachtet, dass die Ausfällung des Nickels niemals, selbst nach tagelanger Einwirkung der Batterie eine ganz vollständige ist, jedoch sind es nur unwägbare Spuren, welche gelöst bleiben.

Margaret S. Sheney und Ellen Swallow, Berg- u. Hüttenmännische Zeitung 1878, S. 41. M. Badoureau, ibidem 1878, S. 260.

Systematischer Gang der Analyse der wichtigsten Erze und Hüttenproducte. 1) *Erze.* a) Arsenfreie Erze: Nickelkies und Kobaltkies. Man löst die Substanz in feingepulvertem Zustande durch Kaliumchlorat und Salzsäure, filtrirt etwa ausgeschiedenen Schwefel durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filtrum, fällt die in Lösung befindliche Schwefelsäure in bekannter Weise durch Bariumchlorid und bestimmt Kobalt und Nickel (nach Ausfällung des überschüssig zugesetzten Bariumchlorids durch Schwefelsäure) nach S. 361.

b) Arsenhaltige Erze: Nickelglanz, Kobaltglanz, Speiskobalt, Weissnickelkies, Rothnickelkies, Arsenikkobaltkies. Schwefel, welcher auch bei letzteren Mineralien selten fehlt, wird am besten in besonderer Menge, wie oben, bestimmt. Einen anderen Theil des fein gepulverten Erzes löst man durch Kaliumchlorat und Salzsäure, setzt nach Verjagung des freien Chlors zu der in einer Abdampfschale befindlichen Lösung Mononatriumsulfit (saures schwefligsaures Natrium), bis dieselbe stark nach schwefliger Säure riecht, lässt mehrere Stunden stehen und verjagt die freie schweflige Säure durch gelindes Erhitzen. Alsdann leitet man längere Zeit Schwefelwasserstoff bis zur vollen Sättigung durch die Flüssigkeit, lässt in mässiger Digestionswärme bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs stehen, filtrirt das gefällte Arsensulfid ab und wäscht mit kaltem Wasser aus; durch das Filtrat leitet man noch einmal Schwefelwasserstoff, um sich zu überzeugen, dass auch sämmtliches Arsen gefällt ist. Das lufttrockne Arsensulfid schüttet man aus dem Filtrum in ein Becherglas, behandelt das Filtrum mit einer Lösung von Natriumcarbonat, wodurch das noch anhaftende Arsensulfid gelöst wird, und bringt diese Lösung zu dem Niederschlage im Becherglas. Durch Uebersättigung mit Salzsäure, Hinzufügung von etwas Kaliumchlorat und schwaches Erwärmen wird das Arsensulfid in Lösung gebracht, aus welcher man das Arsen nach S. 282 als Ammon-Magnesiumarseniat fällt. Im Filtrat vom Arsensulfid werden Eisen, Nickel und Kobalt, wie bereits erwähnt, getrennt. Ist Antimon zugegen, so findet sich dasselbe in dem Filtrat von dem Ammon-Magnesiumarseniat (der Flüssigkeit wird vor der Fällung der Arsensäure Weinsäure zugesetzt); man macht die Lösung sauer, fällt das Antimon durch Schwefelwasserstoff und bestimmt dessen Menge nach S. 282.

2) *Hüttenproducte.* Schwarzkupfer s. S. 287. Kupferstein s. S. 283.

Erzeugniss. Nickel. Das Nickelmetall kann enthalten Blei, Kupfer, Arsen, Mangan, Kobalt, Eisen, Kieselsäure und Kohle. Beim Auflösen in Salpetersäure bleiben die letzteren zurück und können in

bekannter Weise nachgewiesen werden. Durch Schwefelwasserstoff werden Blei, Kupfer und Arsen gefällt, zu deren weiterem Nachweis man die Lösung zunächst mit Schwefelsäure versetzt (weisser, durch Ammonhydrosulfid schwarz werdender Niederschlag: Blei), alsdann mit Ammonhydroxyd übersättigt (blaue Färbung: Kupfer), und endlich mit Magnesiamischung (weisser, bei kleinen Mengen sich nach einiger Zeit krystallinisch absetzender Niederschlag, welcher in zweifelhaften Fällen nach der Marsh'schen Probe zu prüfen ist: Arsen) vermischt. Im Filtrate vom Schwefelwasserstoffniederschlage wird nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs durch Erhitzen, Kobalt durch Kaliumnitrit, Eisen (nach der Oxydation) durch Ammonhydroxyd oder Kaliumrhodanid nachgewiesen. Zur Prüfung auf Mangan kocht man eine kleine Menge des Metalls mit Salpetersäure und Mennige; rothviolette Färbung: Mangan. Ueber die quantitative Bestimmung des reinen Nickels im käufflichen Nickel ist nach dem Gesagten nichts hinzuzufügen.

Smalte. Diese wird wohl selten Gegenstand der chemischen Untersuchung sein; der Werth derselben richtet sich lediglich nach der Schönheit, Feinheit und Farbenintensität des Pulvers, welche Eigenschaften man auf empirische Weise durch Vergleichung mit Musterproben feststellt.

Beim Ankaufe von gerösteten Kobalterzen (Safflor) ist der Gehalt an Kobalt maassgebend. Da die abgerösteten Erze meist schwer in Säuren löslich sind, schmilzt man eine abgewogene Menge des fein zerriebenen Pulvers mit der vierfachen Menge eines Gemisches von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat längere Zeit in einem Porcellantiegel. Laugt man die erkaltete Masse mit Wasser aus, so lösen sich schwefelsaure, arsensaure und zum Theil auch kieselsaure Alkalien, während die Metalloxyde nebst etwas Kieselsäure zurückbleiben. Aus der Lösung derselben in Salzsäure werden zunächst die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle entfernt und alsdann Eisen, Kobalt und Nickel nach einer der erwähnten Methoden geschieden und bestimmt.

Systematischer Gang der Analyse der wichtigsten Legirungen.

1) *Kupfer und Nickel* (Münzen). Die Legirung wird in Salpetersäure gelöst, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt und als Kupfersulfür (S. 275) bestimmt. Im Filtrat wird das Nickel bei Siedehitze durch Kaliumhydroxyd gefällt und als Nickeloxyd bestimmt. Nach Busse (Fresenius, Zeitschr. für analytische Chemie XVII, S. 60) fällt mit dem Kupfersulfid sehr leicht etwas Nickelsulfid nieder, wofern nicht eine grössere Menge von freier Säure vorhanden ist; Busse zieht daher vor, die Salpetersäure durch Abdampfen mit Schwefelsäure zu verjagen und das Kupfer nach S. 277 durch Kaliumrhodanid zu fällen, um so mehr, als auch bei Gegenwart von Zink, Eisen und Arsen das gefällte Kupferrhodanür frei von diesen Metallen ist.

Für die Analyse von Kupfer-Nickel-Legirungen auf elektrolytischem Wege hat Herpin (Dingl. pol. Journal CCXVII, 440 aus: Bulletin de la société d'encouragement 1874, S. 515) einen besonderen Apparat angegeben (S. 273). Die Analyse selbst wird nach Herpin in folgender Weise ausgeführt: Man löst 1 g der Legirung in Salpetersäure auf, dampft fast bis zur Trockne ab, setzt dazu 4 bis 5 ccm Schwefelsäure und soviel destillirtes Wasser, dass die Flüssigkeit 60 bis 70 ccm beträgt. Die Lösung wird in eine Platinschale gespült und der Elektrolyse unterworfen. Nach der Ausscheidung des Kupfers wird die nickelhaltige Lösung abgegossen, die Platinschale erst mit Wasser, dann mit Alkohol abgespült, getrocknet und gewogen. Die nickelhaltige Flüssigkeit erhitzt man zum Kochen, neutralisirt die überschüssige Säure mit Natriumcarbonat und übersättigt mit Ammonhydroxyd bis zur Blaufärbung. Alsdann bringt man die Lösung in eine Platinschale und scheidet das Nickel elektrolytisch aus (S. 336). Die Anwesenheit geringer Mengen Blei und Eisen stört nicht, da das Blei in saurer Lösung sich am positiven Pol als Bleisuperoxyd ausscheidet und das durch Ammonhydroxyd gefällte Eisenhydroxyd in der Flüssigkeit schwimmt. Dagegen muss Zink vor der Fällung des Nickels entfernt werden.

2) *Kupfer, Zink und Nickel* (Neusilber). Die Trennung des Kupfers vom Zink und Nickel erfolgt durch Schwefelwasserstoff oder Kaliumrhodanid (s. S. 289 und 369). Zink und Nickel können nach folgenden Methoden geschieden werden.

α. Trennung durch Schwefelwasserstoff (Methode von Brunner, vergl. auch: Klaye und Deus [Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie X, 190]). Die stark verdünnte Lösung der Chloride oder Nitrate (1 g der Oxyde in wenigstens 500 ccm Wasser gelöst) wird mit Natriumcarbonat versetzt, bis eben ein beim Umrühren bleibender Niederschlag entsteht. Denselben löst man durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure wieder auf und leitet Schwefelwasserstoff durch die Lösung. Sobald der Niederschlag nicht mehr zunimmt, setzt man einige Tropfen einer verdünnten Lösung von Natriumacetat hinzu (ein zu grosser Ueberschuss desselben sowie jedes Erwärmen der Flüssigkeit ist zu vermeiden) und leitet wiederum Schwefelwasserstoff hindurch, bis das Zink völlig ausgefällt ist. Das gefällte Zinksulfid behandelt man nach S. 347. Aus der Lösung kann nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs das Nickel unmittelbar durch Kaliumhydroxyd bei Siedehitze als Nickelhydroxyd, welches man durch Glühen in Nickeloxyd verwandelt, gefällt werden.

Nach Beilstein (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XI, 1715) giebt dieses Verfahren nur bei geringen Mengen Substanz und nicht zu grossem Zinkgehalte befriedigende Resultate, ist aber zur Trennung kleinerer Mengen Nickel von überschüssigem Zink (z. B. bei nickelhaltigem Messing), auch bei Anwendung grösserer Mengen Sub-

stanz (wie solche bei genauen Analysen von Metalllegirungen erforderlich sind) unbrauchbar, da die genaue Neutralisation der frei werdenden Säure mittelst Natriumacetat unter Vermeidung eines Ueberschusses schwer zu erreichen ist. Bessere Resultate werden durch Anwendung von Citronensäure an Stelle von Essigsäure erreicht; aus citronensaurer Auflösung wird Zink durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällt, während alles Nickel in Lösung bleibt. Beilstein giebt für die Scheidung des Nickels und Zinks folgende Vorschrift: Die genügend stark verdünnte Lösung der Nitrate oder Sulfate wird mit Ammonhydroxyd bis zur alkalischen Reaction versetzt und dann mit Citronensäure angesäuert. Durch die völlig erkaltete Lösung leitet man 5 bis 10 Minuten lang Schwefelwasserstoff, lässt $^1/_2$ Stunde lang stehen und leitet, falls der Geruch verschwunden ist, wiederum 5 Minuten lang Schwefelwasserstoff ein; man wiederholt dies so oft, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff nicht mehr verschwindet. Nach der Ausfällung des Zinks lässt man die Flüssigkeit während 24 Stunden kalt stehen und verfährt mit dem Zinksulfid nach S. 347.

Da das Nickel im Filtrate wegen der Anwesenheit der Citronensäure durch Kaliumhydroxyd nicht gefällt werden kann, so bestimmt man dasselbe am besten nach der Verjagung des Schwefelwasserstoffs und nach der Uebersättigung mit Ammonhydroxyd auf elektrolytischem Wege (S. 366); will man dies nicht, so muss das Nickel zunächst nach S. 362 durch Ammonhydrosulfid ausgeschieden und nach dem Auflösen des Nickelsulfids in Königswasser durch Kaliumhydroxyd gefällt werden.

β) Methode mittelst Kaliumcyanid (nach Woehler). Man übersättigt die Lösung mit Kaliumhydroxyd und leitet in die Lösung die Dämpfe reiner Cyanwasserstoffsäure; man erhält eine klare, gelbliche Lösung der Doppelsalze von Kaliumcyanid mit Zinkcyanid und Nickelcyanid. Zu derselben (haben sich kleine Mengen von Eisenhydroxyd ausgeschieden, so werden dieselben abfiltrirt) setzt man eine Lösung von Kaliumsulfid, durch welche nur das Zink als Zinksulfid ausgefällt wird. Nachdem sich das Zinksulfid abgesetzt hat, filtrirt man dasselbe, löst in Salzsäure auf und bestimmt das Zink nach S. 345. Das Filtrat sammelt man in einem Kolben, dampft auf ein kleines Volumen ein, erhitzt mit etwas Königswasser zum Kochen und fährt mit dem Eindampfen und Zusatze von Königswasser fort, bis jeder Geruch nach Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff verschwunden ist (es scheiden sich bei der Behandlung mit Königswasser gelbe Cyanverbindungen ab, welche vorher abfiltrirt werden); alsdann fällt man das Nickel durch Kaliumhydroxyd (S. 361). Statt in die alkalische Lösung Cyanwasserstoff einzuleiten, kann man derselben auch eine Lösung von Kaliumcyanid zusetzen; jedoch muss dasselbe rein und frisch gelöst sein, besonders darf dasselbe kein Ammonsalz oder Kaliumcyanat enthalten.

γ) Methoden, welche auf der Verflüchtigung des Zinks beruhen. Aus zinkhaltigen Legirungen lässt sich das Zink durch starkes Glühen im Wasserstoffstrom verflüchtigen; seine Menge ergiebt sich aus dem hierbei stattfindenden Gewichtsverlust. Herpin bestimmt auf diese Weise im Neusilber den Zinkgehalt und unterwirft alsdann den zurückbleibenden Regulus der Analyse (s. S. 370).

---

9) Quecksilber.

Uebersicht. Die Quecksilberproben auf trocknem Wege werden in der Art ausgeführt, dass man die Erze mit Kalk, Eisen oder Alkalien erhitzt und das überdestillirende Quecksilber sammelt und wägt. Bei der ziemlich rohen Ausführung dieser Proben sind befriedigende Resultate höchstens bei Anwendung grösserer Mengen des Erzes (200 bis 3000 g) und bei einigermaassen beträchtlichem Quecksilbergehalt derselben zu erwarten. Bei Erzen, welche unter 6 Proc. enthalten, ist die trockne Probe, sobald sie in der angedeuteten rohen Weise ausgeführt werden soll, nicht mehr anwendbar. Auch in streitigen Fällen und überall da, wo auch nur annähernd genaue Resultate erlangt werden, sind allein die zwar umständlicheren, aber zuverlässigen Methoden auf gewichtsanalytischem Wege zulässig. Maassanalytische Methoden zur Bestimmung des Quecksilbers sind in grosser Anzahl vorgeschlagen, aber ohne Erfolg, da sie meist die Ueberführung des Quecksilbers in häufig schwer zu erreichende Verbindungsformen, sowie die Abwesenheit anderer Metalle verlangen und selbst in der beschränkten Anzahl von Fällen, in der sie verwendbar sind, kaum wesentliche Vortheile vor dem gewichtsanalytischen Wege bieten. In neuerer Zeit hat man auch versucht, die elektrolytische Abscheidung des Quecksilbers für die Zwecke der Analyse zu verwerthen; ob mit Erfolg, muss die Zukunft lehren.

Rohstoff. Quecksilberproben auf trocknem Wege. Das feingepulverte Erz (je nach dem Gehalt $^1/_2$ bis 5 Pfd.) wird in thönernen oder besser eisernen Retorten mit abschraubbarem Halse mit dem gleichen Gewichte schwarzen Flusses (alkalische Zuschläge verdienen vor dem Kalk und Eisen den Vorzug, weil sie schon bei niederer Temperatur zersetzend auf den Zinnober einwirken und daher eine Verflüchtigung des letzteren leicht verhindern) auf einem Windofen einer allmälig sich steigernden Hitze ausgesetzt. Der Hals der Retorte taucht eben in Wasser

ein, welches sich in einem Glase befindet. Zur Kühlung des Halses wird derselbe mit einem feuchten leinenen Tuche, dessen Enden in das Wasser tauchen, so dass es stets feucht bleibt, umwickelt; wenn nöthig unterhält man die Kühlung durch Aufgiessen von etwas kaltem Wasser von Zeit zu Zeit. Mitunter benutzt man auch als Vorlage feuchte Säcke, welche an das Ende des Retortenhalses gebunden werden. Ein Theil des überdestillirenden Quecksilbers sammelt sich in dem Wasser (resp. in den Säcken), ein anderer condensirt sich an den Wandungen des Retortenhalses. Nach beendigter Destillation wird der Retortenhals abgeschraubt und das in demselben befindliche Quecksilber durch Klopfen und mit Hülfe einer Feder zu dem übrigen gebracht. Durch kurzes Aufkochen des Wassers und Schütteln des Glases vereinigt man das Quecksilber zu einer Kugel, giesst das Wasser aus, schüttet das Quecksilber in einen tarirten Porcellantiegel, nimmt das darüber befindliche Wasser mit Hülfe von etwas Fliesspapier hinweg und vollendet das Austrocknen, indem man den Tiegel mit Quecksilber unter eine Glocke mit Schwefelsäure oder Chlorcalcium stellt und darunter stehen lässt, bis zwei Wägungen dasselbe Gewicht ergeben. Selbstverständlich müssen zur Erzielung brauchbarer Resultate mehrere Proben gemacht werden.

Bei sehr armen Erzen (unter 6 Proc.) behandelt man eine grössere Menge (circa 5 kg) zuerst mit Salzsäure zur Entfernung des Calciumcarbonats und digerirt alsdann den Rückstand mit Königswasser; das Quecksilber löst sich hierbei als Quecksilberchlorid auf. Die Lösung, welche ausserdem noch Salpetersäure enthält, dampft man auf dem Wasserbade in einer Porcellanschale zur völligen Trockne ein (wobei, da etwas Quecksilberchlorid mit den Wasserdämpfen entweicht, ein Verlust an Quecksilber unvermeidlich ist) und mischt den Rückstand mit schwarzem Fluss. Da Quecksilberchlorid noch flüchtiger ist, als Quecksilbersulfid, so muss man in diesem Falle eine grössere Menge (die dreifache) schwarzen Flusses anwenden und denselben mit dem Verdampfungsrückstande innig mischen; es geschieht dies am besten auf die Weise, dass man schon vor dem völligen Eindampfen der stark eingeengten Lösung den schwarzen Fluss zumischt. Das Gemenge wird wie oben behandelt.

Enthält das Probematerial keinen Schwefel (gediegen Quecksilber, Amalgam), so sind selbstverständlich Zuschläge nicht nothwendig und wird alsdann die Destillation am besten in gläsernen Retorten ausgeführt. In den meisten derartigen Fällen genügt es übrigens den Rückstand zu wägen und den Gewichtsverlust als Quecksilber zu berechnen.

Probe von Eschka. Eschka (Dingl. pol. J. CCIV, 47 aus östr. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1872, No. 9) empfiehlt namentlich für die Bestimmung des Quecksilbers in armen Erzen (bis zu 10 Proc.) das folgende dem Anschein nach einfache Verfahren: Das abgewogene feine Erzpulver (1 bis 10 g) mengt man in einem Porcellantiegel mit ebenem, am besten abgeschliffenem Rande mit circa dem halben

Gewicht (fettfreier) Eisenfeile innig mit Hülfe eines Glasstabes und bedeckt dieses Gemenge gleichmässig mit einer 0,5 bis 1 cm hohen Schicht Eisenfeile. Der Tiegel wird alsdann mit einem gewogenen concaven Deckel aus Gold mit ebenem, gut schliessenden Rande bedeckt; die Höhlung desselben muss möglichst tief sein und wird mit destillirtem Wasser angefüllt. Man erhitzt nun den Tiegel mittelst einer Flamme, deren Spitze den Boden desselben umspült, 10 Minuten lang; nach dieser Zeit ist sämmtliches Quecksilber verflüchtigt und vom Golddeckel an dessen unterer convexer Seite aufgenommen. Man nimmt denselben ab, giesst das Wasser aus, spült den Quecksilberspiegel mit Alkohol ab und trocknet 2 bis 3 Minuten bei 100°. Die Gewichtszunahme des im Exsiccator erkalteten Deckels zeigt alsdann die in dem angewandten Probirgute enthaltene Menge Quecksilber an.

Ueber die Probirmethode in Idria s. Kerl, Probirkunst 1866, S. 400; auf den waldbürgerlichen Hütten in Ober-Ungarn, Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1866, S. 262. Ueber die Löthrohrprobe auf Quecksilber s. Plattner-Richter, Probirkunst mit dem Löthrohr, 5. Aufl., S. 629, und Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1873, S. 70.

Maassanalytische Methoden. Maassanalytische Methoden sind u. a. von Streng (Pogg. Ann. XCII, 73), F. Mohr (Lehrbuch der Titrirmethode 3. Aufl., S. 208 u. 400), Hempel (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXV, S. 289, 307), Personne (Dingl. pol. Journ. CLXIX, 202), und Hannay (Ber. d. deutschen chemischen Gesellschaft VI, 270) angegeben worden. Von diesen mag nur die Methode von Hempel erwähnt werden.

Man behandelt das Erz (bei grösserem Gehalt an Calciumcarbonat entfernt man denselben vorher durch verdünnte Salzsäure) mit Kaliumchlorat und Salzsäure in mässiger Wärme, vertreibt das freie Chlor durch mässiges Erwärmen unter Zusatz von etwas Alkohol und fügt eine Auflösung von Eisenchlorür und Kaliumhydroxyd hinzu. Es fallen hierdurch Quecksilberchlorür, Eisenhydroxyd und Eisenhydroxydul nieder; die niedergeschlagenen Eisenverbindungen werden durch verdünnte Schwefelsäure in Lösung gebracht. Den nur noch aus Quecksilberchlorür bestehenden Niederschlag wäscht man durch Decantiren mit kaltem, etwas angesäuertem Wasser aus und spült ihn in eine mit gut schliessendem Glasstöpsel versehene Flasche. Aus einer Bürette lässt man Jodlösung von bekanntem Gehalt im Ueberschuss zufliessen und schüttelt um, bis sich alles, eventuell auf Zusatz von etwas Kaliumjodid, aufgelöst hat. $HgCl + J + KJ = HgJ_2 + KCl$. Der Ueberschuss der zugesetzten Jodlösung wird durch Uebersättigen mit titrirter Lösung von Natriumhyposulfit (unterschwefligsaurem Natrium) und Zurücktitriren mit Jodlösung (unter Zusatz von etwas Stärkekleister) ermittelt. Die Reduction des Quecksilberchlorids zu Quecksilberchlorür würde jedenfalls vortheilhafter durch phosphorige Säure (s. S. 376) als durch Eisenchlorür und Kaliumhydroxyd erfolgen.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Quecksilbers. Das Quecksilber wird zum Zwecke der gewichtsanalytischen Bestimmung als Metall (und zwar entweder auf trocknem oder nassem Wege) als Quecksilberchlorür oder als Quecksilbersulfid abgeschieden. Die Methoden, welche auf der Abscheidung des Quecksilbers als Metall auf trocknem Wege oder als Chlorür beruhen, liefern die genauesten Resultate. Die erstere Methode verlangt sehr sorgfältige Ausführung, ist jedoch vorzuziehen, wenn gleichzeitig noch andere Metalle vorhanden sind, deren Trennung vom Quecksilber nach den übrigen Methoden Schwierigkeiten bereiten würde.

a) *Bestimmung des Quecksilbers als Metall.*

α) Auf trocknem Wege. (Methode von Rose, Marchand und Erdmann.) In das vordere zugeschmolzene Ende einer 400 mm langen und 10 bis 12 mm weiten Röhre von schwer schmelzbarem Glase bringt man eine 25 bis 50 mm lange Schicht Magnesit, davor eine Schicht gebrannten Kalks, alsdann das in einer erwärmten Achatschale zusammengeriebene Gemenge von Erz und überschüssigem gebrannten Kalk, dann wiederum eine Schicht gebrannten Kalkes, welchen man zum Ausspülen der Schale benutzt, nebst reinem Kalk und schliesslich einen Pfropfen aus zuvor ausgeglühtem Asbest. Die Füllung des Rohres erfolgt in derselben Weise, wie bei den organischen Elementaranalysen. Nachdem man das offene Ende der Röhre zu einem stumpfen Winkel umgebogen und in eine Spitze ausgezogen hat; legt man das Rohr, in welchem man durch gelindes Aufklopfen auf den Tisch einen freien Canal über der Füllung erzeugt, auf die Rinne eines Verbrennungsofens, so dass die Spitze der Röhre eben in Wasser taucht, welches sich in einem Becherglase befindet. Das Erhitzen der Röhre wird derartig regulirt, dass man zunächst den im vorderen Theil der Röhre befindlichen Kalk glühend macht und dann, allmälig die Hitze steigernd, von vorn nach hinten zu fortschreitet. Hat die Zersetzung stattgefunden, so erhitzt man schliesslich den Magnesit zum Glühen; das sich entwickelnde Kohlendioxyd treibt das im Rohr befindliche Quecksilber in das Wasser. Ein Gemenge von Calciumcarbonat und Mononatriumcarbonat (Bicarbonat) kann den Magnesit mit Vortheil ersetzen. Nach Beendigung des Versuches schneidet man das umgebogene Rohrende, in welchem stets noch etwas Quecksilber haftet, ab, spült letzteres mit Hülfe der Spritzflasche in das Becherglas und lässt dieses unter häufigem Schütteln so lange stehen, bis sich das Quecksilber zu einer Kugel vereinigt hat, was nöthigenfalls durch kurzes Aufkochen nach Zusatz von etwas Salzsäure beschleunigt werden kann. Das über dem Quecksilber stehende Wasser wird alsdann vorsichtig abgegossen, das Quecksilber selbst in einen tarirten Porcellantiegel geschüttet, vom grössten Theil des anhaftenden Wassers mit Hülfe von Fliesspapier befreit, alsdann im Exsiccator getrocknet und schliesslich gewogen.

β) Methode auf nassem Wege. Man setzt zu der in einem Becherglase oder Kolben befindlichen salpetersäurefreien Lösung des

Erzes (dieselbe erfolgt am besten durch Erwärmen mit Salzsäure und Kaliumchlorat, das freie Chlor muss durch vorsichtiges Erwärmen unter Zusatz von etwas Alkohol entfernt werden) eine klare Lösung von überschüssigem Zinnchlorür und erhitzt kurze Zeit zum Kochen. Es scheidet sich alsdann das Quecksilber in Form von Kügelchen am Boden des Gefässes ab. Das Zusammenfliessen des Quecksilbers kann, wenn es nach dem ersten Aufkochen nicht erfolgen sollte, dadurch befördert werden, dass man die Flüssigkeit abgiesst und nach Zusatz von verdünnter Salzsäure noch einmal kurze Zeit erwärmt. Das Sammeln, Trocknen und Wägen des Quecksilbers geschieht wie in α.

Um das Quecksilber leicht zum Zusammenfliessen zu bringen, empfiehlt es sich, die zum Aufsammeln desselben bestimmten Glasgefässe vorher durch Ausspülen mit erwärmter Kaliumhydroxydlösung von jeder Spur Fett zu befreien.

Ueber die Abscheidung des Quecksilbers aus seinen Lösungen durch Elektrolyse s. J. B. Hannay (Ber. d. deutschen chemischen Gesellschaft VI, 270); F. W. Clarke (ibid. XI, 409).

b) *Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilberchlorür.* Man setzt zu der salpetersäure- und chlorfreien, das Quecksilber als Oxyd enthaltenden Lösung (geringe Mengen Salpetersäure sind nicht schädlich, die Flüssigkeit muss jedoch stark verdünnt werden) eine Lösung von phosphoriger Säure und lässt längere Zeit in der Kälte oder in schwacher Wärme (jedenfalls unter 60° C., bei höherer Temperatur bildet sich metallisches Quecksilber) stehen. Das ausgeschiedene Quecksilberchlorür wird auf einem bei 100° getrockneten und nach dem Erkalten gewogenen Filtrum gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und schliesslich nach dem Trocknen (welches zuletzt wiederum bei 100° geschieht) mit dem Filtrum gewogen.

c) *Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilbersulfid.* Man leitet durch die Lösung, in welcher das Quecksilber als Oxyd enthalten sein muss, einen Strom Schwefelwasserstoff, bis alles Quecksilber in Form von Quecksilbersulfid abgeschieden ist, lässt dasselbe sich absetzen und filtrirt durch ein bei 120° getrocknetes und gewogenes Filtrum, welches, nachdem das Quecksilbersulfid lufttrocken geworden, wiederum mit dem Niederschlage bei 120° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen wird. In der Lösung dürfen keine Körper enthalten sein, welche aus dem Schwefelwasserstoff Schwefel ausscheiden, z. B. Chlor, Salpetersäure, Eisenoxyd. Ist dem Niederschlage dennoch freier Schwefel beigemengt, so spült man ihn nach dem Auswaschen vom Filtrum in eine Porcellanschale, kocht mit einer mässig concentrirten Lösung von Natriumsulfid und filtrirt die heisse Mischung durch dasselbe Filtrum zurück; falls die Menge des Schwefels nicht zu gross ist, kann man auch das getrocknete Quecksilbersulfid auf dem Filtrum mit reinem Schwefelkohlenstoff, welcher beim Verdunsten keinen Rückstand

hinterlässt, auswaschen. Bei grösseren Mengen Schwefel ist es jedenfalls besser, den Niederschlag durch Salzsäure und etwas Kaliumchlorat wieder zu lösen, von ausgeschiedenem Schwefel abzufiltriren, das freie Chlor durch Zusatz von Alkohol und mässiges Erwärmen zu verjagen und das Quecksilber noch einmal durch Schwefelwasserstoff zu fällen.

Systematischer Gang der Analyse des wichtigsten Erzes. (Zinnober.) Gewöhnliche Beimengungen sind Kalk, Thon, Eisenoxyd und bituminöse Stoffe. Nachdem durch verdünnte Salzsäure der grösste Theil des Kalks entfernt ist, giesst man die Lösung ab und behandelt den Rückstand mit Salzsäure und etwas Kaliumchlorat. Es bleiben Thon, Eisenoxyd und bituminöse Stoffe zurück. Aus der Lösung wird, sobald sich sämmtlicher Schwefel oxydirt hat, die Schwefelsäure durch Bariumchlorid, alsdann das überschüssige Barium durch Schwefelsäure ausgefällt und schliesslich das Quecksilber nach einer der erwähnten Methoden bestimmt. Da es oft langwierig ist, sämmtlichen Schwefel zu oxydiren, so begnügt man sich meist mit der Bestimmung des Rückstandes und des Quecksilbers. Nach F. Gramp (Journ. f. pr. Chem. N. F. XI, 77) gelingt es den Zinnober vollständig zu oxydiren, wenn man denselben mit Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1,4 im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt.

Erzeugniss. (Quecksilber.) Das reine Quecksilber besitzt eine vollständig blanke, metallglänzende Oberfläche und hinterlässt auf Papier oder Porcellan fliessend, keine schwarzen Streifen. In einem Porcellantiegel unter einem gut ziehenden Rauchfange erhitzt darf dasselbe keinen Rückstand hinterlassen. Bleibt ein solcher, so kann derselbe Zink, Kupfer, Eisen und Blei enthalten, welche Metalle in der salpetersauren Lösung in bekannter Weise nachgewiesen werden können. Die Menge der Verunreinigungen kann in leichter Weise durch Glühen des Quecksilbers im Wasserstoffstrom oder in einem kleinen Glaskölbchen, dessen Hals zu einer nach Beendigung des Versuches zuzuschmelzenden Spitze verengt ist, bestimmt werden. Die Verflüchtigung des Quecksilbers darf nur bei geringer und allmälig gesteigerter Hitze erfolgen, da sonst auch andere Metalle in kleinen Mengen mechanisch mitgerissen werden. Ein Gehalt an Quecksilberoxyd giebt sich zu erkennen, wenn man das Quecksilber mit Salzsäure in der Kälte behandelt. Das reine Quecksilber wirkt auf Salzsäure nicht ein, während bei Anwesenheit von Quecksilberoxyd dieses in Lösung geht.

Für die vollständige Analyse von Quecksilber hat Fresenius einen systematischen Gang angegeben, s. dessen Zeitschrift f. analytische Chemie Bd. II, S. 343.

10) Wismuth.

Rohstoff. Uebersicht. Qualitativer Nachweis des Wismuths. Die Wismuthverbindungen sind bekanntlich charakterisirt durch den weissen Niederschlag, welcher in der salpetersauren oder salzsauren Lösung durch Wasser erzeugt wird; um etwaige Verwechselungen mit Antimonverbindungen, welche gleichfalls durch Wasser zersetzt werden, zu vermeiden, behandelt man den Schwefelwasserstoffniederschlag mit Ammonhydrosulfid, löst den Rückstand in Königswasser und fällt, nachdem man den grössten Theil der freien Säure durch Verdampfen entfernt oder durch Neutralisation mit Natriumcarbonat abgestumpft hat, mit Wasser. Nach von Kobell (Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie XI, 311, aus: Sitzungsberichte der bayrischen Akademie der Wissenschaften zu München 1871, 176) lässt sich ein Wismuthgehalt in Erzen und Legirungen mit grosser Schärfe in folgender Weise erkennen: Die zu untersuchende Substanz wird mit einem Gemenge von gleichen Theilen Kaliumjodid und Schwefelblumen (enthält die Substanz bereits genügend Schwefel, so genügt Kaliumjodid allein) auf Kohle vor dem Löthrohr in gewöhnlicher Weise behandelt. Ein sehr flüchtiger, intensiv scharlachroth gefärbter Beschlag von Wismuthjodid verräth sofort Spuren des Metalls, welche mittelst keiner der bisher bekannten Reactionen nachgewiesen werden.

Quantitative Bestimmung des Wismuths in den Erzen. Eine allen Anforderungen entsprechende, Schnelligkeit der Ausführung mit Genauigkeit der Resultate vereinigende Probe für Wismuth giebt es nicht. Häufig beschränkt man sich darauf, durch einfaches Aussaigern des Metalls aus den Erzen (in ähnlicher Weise, wie das Wismuth im Grossen gewonnen wird) einen ungefähren Anhalt für die Ausgiebigkeit des Erzes zu erlangen. Ist das Wismuth an Schwefel gebunden, so macht man wohl auch Schmelzproben (nach Art der Bleiproben) mit schwarzem Fluss und Borax; jedoch erhält man alsdann meist ein, aus unreinem Wismuth bestehendes Metallkorn, dessen wirklicher Wismuthgehalt nur mit Hülfe des nassen Weges zu bestimmen ist, so dass es in solchen Fällen (wofern nicht auch gleichzeitig auf andere Metalle, Silber, Blei, Nickel, Kobalt u. a., probirt werden soll) gerathen erscheint, von vornherein den gewichtsanalytischen Weg zu beschreiten. Bei der dokimastischen Untersuchung wismuthhaltiger Producte auf Nickel und Kobalt (s. S. 356) erhält man einen Bleikönig, welcher das Wismuth enthält, dessen Menge gleichfalls auf nassem Wege zu ermitteln ist. In Bezug auf die dokimastischen

Proben sei auf Kerl's Probirkunde 1866, S. 391 verwiesen. Vergl. auch Hugo Tamm, dokimastische Scheidung des Wismuths vom Kupfer, Arsen, Blei und Antimon. Dingl. pol. J. CCIV, 368.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Wismuths. Das Wismuth wird aus seinen Lösungen entweder als Carbonat abgeschieden und alsdann als Wismuthoxyd gewogen, oder als Oxychlorid (basisches Wismuthchlorid), welches zu Metall reducirt wird.

Bestimmung des Wismuths als Wismuthoxyd. Man setzt zu der sauren Auflösung Ammoncarbonat im Ueberschuss und erwärmt längere Zeit im Wasserbade; sämmtliches Wismuth wird als Carbonat niedergeschlagen. Man filtrirt dasselbe ab, wäscht mit Wasser, dem etwas Ammoncarbonat zugesetzt ist, und verwandelt durch Glühen (das Filtrum wird für sich zu Asche verbrannt und die Asche mit Salpetersäure befeuchtet, getrocknet und geglüht) in Wismuthoxyd. Salzsäure und Schwefelsäure dürfen in der Lösung nicht anwesend sein, da sonst basische Chloride und Sulfate niederfallen, welche durch Ammoncarbonat nicht oder nur sehr schwer zersetzt werden.

Bestimmung des Wismuths als Metall. Man verdünnt die salzsaure Lösung mit Wasser; es fällt Wismuthoxychlorid nieder, welches, nachdem es sich nach längerem Stehen abgesetzt hat, filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Ist das Wismuth in salpetersaurer Lösung enthalten, so verjagt man den grössten Theil der Salpetersäure durch Erhitzen mit Salzsäure oder stumpft einen zu grossen Ueberschuss der Salpetersäure durch Ammonhydroxyd oder Natriumcarbonat ab, setzt eine Lösung von Natriumchlorid hinzu und verdünnt mit Wasser. Das Filtrum mit dem Niederschlage bringt man nach dem Trocknen in einen geräumigen Porcellantiegel, erhitzt, bis das Filtrum verascht ist und schmilzt mit der fünffachen Menge gewöhnlichen käuflichen Cyankaliums; beim Behandeln der Masse mit Wasser bleibt das Wismuth als Metall zurück. Man giesst die Lösung von demselben ab, wäscht mehrmals mit heissem Wasser, zuletzt mit Alkohol aus und wägt, nachdem es bei 100° oder im Exsiccator getrocknet worden. Bleiben nach der Behandlung der Schmelze mit Wasser neben dem Metall schwarze Partikelchen zurück, so ist das Schmelzen mit Cyankalium noch einmal zu wiederholen.

Trennung des Wismuths von anderen Metallen. Bei der Untersuchung von Erzen oder Hüttenproducten auf einen Wismuthgehalt kommt häufig die Trennung von Blei, Kupfer, Silber, Nickel und Eisen in Betracht.

Trennung des Wismuths vom Blei. Dieselbe erfolgt nach H. Rose am besten in folgender Weise: Man verdampft die salpetersaure

Lösung beider Metalle auf ein kleines Volumen und fügt soviel Salzsäure hinzu, dass alles Wismuth gelöst bleibt und die Flüssigkeit durch einen geringen Wasserzusatz noch nicht getrübt wird. Alsdann setzt man verdünnte Schwefelsäure und etwas Alkohol hinzu, lässt, indem man anfangs häufig gut umrührt, so lange stehen, bis das ausgeschiedene Bleichlorid sich in Bleisulfat verwandelt und gut abgesetzt hat. Das Bleisulfat wird demnächst auf einem gewogenen Filtrum (S. 296) gesammelt und erst mit Alkohol, dem man etwas Salzsäure zugesetzt hat, später mit reinem Alkohol ausgewaschen. Aus dem Filtrat wird das Wismuth durch eine grosse Menge Wasser als Oxychlorid gefällt, welches man nach S. 379 behandelt. Diese Methode erfordert jedoch grosse Aufmerksamkeit, da auch das Wismuthsulfat im Wasser, besonders wenn es sich einmal ausgeschieden hat, schwerlöslich ist; das Bleisulfat muss daher stets nach der Wägung noch auf seine Reinheit geprüft werden. In vielen Fällen dürfte es vorzuziehen sein, das Blei aus der stark mit Salzsäure angesäuerten, nicht zu verdünnten Lösung durch Alkohol (80 Proc.) als Bleichlorid auszufällen, letzteres auf einem getrockneten und gewogenen Filtrum zu sammeln, zunächst mit salzsäurehaltigem und dann mit reinem Alkohol auszuwaschen und im Filtrat, nachdem der grössere Theil der überschüssigen Salzsäure durch Ammonhydroxyd abgestumpft worden, das Wismuth durch Wasser als Wismuthoxychlorid zu fällen.

Trennung des Wismuths vom Silber. Dieselbe erfolgt in bekannter Weise durch Salzsäure.

Trennung des Wismuths vom Kupfer. Durch überschüssiges Ammoncarbonat wird das Wismuth gefällt (S. 379), während das Kupfer gelöst bleibt oder sich im Ueberschusse des Reagens wieder löst. Bei Gegenwart von viel Wismuth ist es erforderlich, den Niederschlag wiederholt in Salpetersäure zu lösen und mit Ammoncarbonat zu fällen, bis auf Zusatz des letzteren sich keine Blaufärbung mehr zeigt. Aus den vereinigten Filtraten wird das Kupfer nach Uebersättigung mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff gefällt und nach S. 275 als Kupfersulfür bestimmt. Ist in der Lösung Salzsäure oder Schwefelsäure vorhanden, so reducirt man den Wismuthniederschlag mittelst Cyankalium nach S. 379 zu Metall. Man kann auch nach Zusatz von Salzsäure erst das Wismuth als Oxychlorid abscheiden, das Filtrat abdampfen und alsdann das Kupfer durch Schwefelwasserstoff fällen.

Trennung des Wismuths vom Nickel, Kobalt und Eisen. Man fällt das Wismuth aus der angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff, filtrirt den Niederschlag, welcher event. auch die Schwefelverbindungen der vorher erwähnten Metalle enthält, ab, schüttet denselben nach dem Trocknen in ein Becherglas, verbrennt das Filtrum zu Asche, die man dem Niederschlage hinzufügt und behandelt denselben mit Salpetersäure. Die Bestimmung des Wismuths und Trennung desselben von den anderen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen er-

folgt nach S. 379. Im Filtrat werden Eisen, Nickel und Kobalt nach S. 361 getrennt und bestimmt.

Die beste und allgemein anwendbare, wenn auch etwas umständliche Methode, Wismuth von den vorgenannten Metallen zu trennen, ist folgende: Man fällt das Wismuth nebst Blei, Kupfer und Silber aus der salpetersauren Lösung durch Schwefelwasserstoff, sammelt den Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten, gewogenen Filtrum und wägt ihn mit demselben, nachdem man wiederum bei 100° getrocknet hat. Alsdann bringt man so viel vom Filtrum, als sich von demselben loslösen lässt, in eine Kugelröhre (Fig. 76 a. S. 281) und wägt, um die Menge des Herausgenommenen zu erfahren, das Filtrum, nachdem man es wiederum bei 100° getrocknet hat. Die Schwefelmetalle in der Kugelröhre werden durch Chlor nach S. 280 zersetzt; das Wismuth geht als Chlorid in die Vorlage, in welcher sich mit Salzsäure angesäuertes Wasser befindet, und wird aus der Lösung als Oxychlorid gefällt. Die zurückbleibenden Chlormetalle werden nach S. 282 getrennt und bestimmt. Zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden, weil sich sonst etwas Bleichlorid verflüchtigt, während andererseits das Erhitzen lange genug fortgesetzt werden muss, damit sämmtliches Wismuthchlorid in die Vorlage übergeht. Legirungen können ohne Weiteres durch Chlor zersetzt werden; doch ist, da dieselben meist leicht schmelzbar sind, und die geschmolzene Masse dem Chlorgase nur wenige Angriffspunkte bietet, die Einwirkung des Chlors meist nur eine schwache und muss daher genügend lange fortgesetzt werden.

Maassanalytische Bestimmungsmethoden für Wismuth sind u. a. angegeben von: Muir (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft IX, 280; X, 2051 und 2243) Fleischer (Titrirmethoden 1876, S. 87), und Buisson (Zeitschrift f. analytische Chemie 1874, S. 61).

Erzeugniss. Wismuth. Das metallische Wismuth ist selten rein; doch enthält das meiste im Handel vorkommende nur geringe Mengen anderer Metalle. Die gewöhnlichsten Verunreinigungen sind: Silber, Blei, Kupfer, Arsen, Eisen, Nickel (Kobalt) und Schwefel. Zum (qualitativen) Nachweise derselben löst man das Metall in Salpetersäure, fällt durch Wasser den grössten Theil des Wismuths als sogenanntes basisches Nitrat und übersättigt das Filtrat, nachdem man es eingedampft und zur Oxydation des Eisens und der arsenigen Säure zum Kochen erhitzt hat, mit Ammoncarbonat; es fallen neben etwas Wismuth, Blei und Eisen (event. auch ein Theil des Arsens) nieder, welche in bekannter Weise nachgewiesen werden. Zum Filtrat setzt man Salzsäure; entsteht ein weisser Niederschlag, so ist Silber vorhanden. Die Silbermenge ist jedoch meist so gering, dass sie auf nassem Wege nicht gefunden werden kann. Nach Uebersättigung mit Ammonhydroxyd fällt auf Zusatz von Magnesiamischung (bei kleineren Mengen erst nach einiger Zeit) Ammon-Magnesiumarseniat nieder, welches in zweifelhaften Fällen nach der Marsh'schen Probe weiter zu prüfen ist. Im Filtrat, welches bei An-

wesenheit von Kupfer blau gefärbt ist (die ammoniakalischen Nickellösungen sind nur bei genügender Concentration gefärbt), sind Kupfer und Nickel leicht nachweisbar. Schwefel wird in der ursprünglichen Lösung durch Zusatz von Bariumnitrat erkannt.

Zur (quantitativen) Bestimmung der Menge der im Wismuth enthaltenen fremden Bestandtheile verfährt man in folgender Weise:

1) Bei Abwesenheit von Arsen. Man leitet durch die salpetersaure Lösung Schwefelwasserstoff; es fallen die Schwefelverbindungen des Silbers, Bleies, Kupfers und Wismuths nieder, welche, wie oben gezeigt, getrennt und bestimmt werden. Im Filtrate werden Eisen und Nickel nach S. 361 getrennt und bestimmt.

2) Bei Anwesenheit von Arsen. Man dampft die salpetersaure Lösung im Wasserbade zur Trockne und schmilzt die trockne Masse in einem geräumigen Porcellantiegel mit 3 Thln. Natriumcarbonat und 3 Thln. Kaliumnitrat. Nach dem Behandeln der Schmelze mit Wasser bleiben sämmtliche Oxyde zurück, welche nach dem Auflösen in Salpetersäure wie in 1) getrennt und bestimmt werden. Das Arsen befindet sich als Arsensäure in der Lösung und wird aus derselben mittelst Magnesiamischung gefällt.

Schwefel wird in einer besonderen Menge durch Auflösen in Salpetersäure und Fällen der gebildeten Schwefelsäure mittelst Bariumnitrats bestimmt.

Legirung von Zinn, Blei und Wismuth (Rose'sches Metall). Man zersetzt die zerkleinerte Legirung in einem geräumigen Kolben durch Salpetersäure, übersättigt mit Ammonhydroxyd und setzt concentrirtes, gelbes Ammonhydrosulfid, dem man event. etwas Schwefelblumen beimischt, in bedeutendem Ueberschusse hinzu. Den mit einem Kork lose verschlossenen Kolben lässt man einen Tag in mässiger Digestionswärme stehen, erhitzt alsdann kurze Zeit zum Kochen und filtrirt die ausgeschiedenen Schwefelmetalle ab; das Auswaschen geschieht mit kaltem Wasser, dem von Zeit zu Zeit etwas Ammonhydrosulfid zugefügt wird. Die Lösung, welche das Zinn als Zinnsulfid (SnS_2) enthält, übersättigt man in einem Becherglase mit verdünnter Schwefelsäure, lässt in der Wärme stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist und filtrirt das Zinnsulfid ab. Dasselbe wird in noch feuchtem Zustande mit dem Filtrum in einem anfangs bedeckten, später geöffneten, geräumigen Porcellantiegel erhitzt, alsdann mit Salpetersäure befeuchtet und nach deren Verdampfung stark geglüht; um kleine Mengen von Schwefelsäure zu entfernen, glüht man nach Zusatz von etwas Ammoncarbonat noch einmal schwach. Das Zinnsulfid ist jetzt in Zinnsäure (SnO_2) verwandelt, welche gewogen wird. Die Schwefelmetalle bringt man nach dem Trocknen in ein Becherglas oder eine Schale, äschert das Filtrum ein, fügt die Asche hinzu und oxydirt durch Salpetersäure. Blei und Wismuth werden nach S. 379 getrennt.

Ist Cadmium zugegen (Wood'sche Legirung), so findet sich dasselbe im Filtrat vom Wismuth und wird durch Schwefelwasserstoff (S. 349) gefällt.

Bei Anwesenheit kleiner Mengen Kupfer wendet man statt Ammonhydrosulfid Natriumsulfid an.

---

11) Zinn.

Uebersicht. Trotz der Ungenauigkeit der Zinnproben auf trocknem Wege werden dieselben beim Ankaufe von Erzen (Zinnstein) meist angewandt, hauptsächlich wohl deswegen, weil die Eigenschaften des erhaltenen Zinns zugleich einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Güte des im Grossen zu erhaltenden Metalls gewähren und wesentlich auf den zu zahlenden Preis einwirken. Bei Zinnlegirungen und Zinnhüttenproducten (Legirungen von Zinn mit Eisen, Blei, Wolfram, Kobalt und Arsen, Zinnschlacken) ist die trockne Probe nicht anwendbar. Für genauere Bestimmungen ist der gewichtsanalytische Weg, namentlich bei Anwesenheit anderer Metalle, allein zulässig. Maassanalytische Methoden sind in grosser Anzahl vorgeschlagen, jedoch geben nur wenige derselben befriedigende Resultate. Man wendet dieselben meist bei der Untersuchung des Zinns oder der Zinnpräparate an.

Rohstoff. Trockne Proben. (Ausführlich in Kerl's Probirkunde 1866, S. 380.)

a) *Deutsche Probe.* 5 g des Erzes werden mit 1 g Kohlenstaub innig zusammengerieben in einen Tiegel aus feuerfestem Thon gebracht; darüber schüttet man 12 bis 15 g schwarzen Fluss (oder ein Gemenge aus Pottasche und Mehl) und 1 bis $1^1/_2$ g Boraxglas, bedeckt das Ganze mit abgeknistertem Kochsalz und einem Stückchen Kohle und erhitzt den bedeckten Tiegel in einem Windofen mit allmälig zu steigernder Temperatur $^3/_4$ Stunden bis 1 Stunde lang bei angehender Weissgluth. Wenn der Tiegel hinreichend erkaltet ist, trennt man den Zinnkönig von der Schlacke und wägt. Meist enthält letztere noch kleinere Zinnkörner eingesprengt, welche durch Zerstossen, Schlämmen und Sieben der Masse gewonnen werden. Um eine Verschlackung von Zinn zu vermeiden, empfiehlt es sich, das Zinnerz vor der Beschickung durch starkes Glühen mit $^1/_5$ Holzkohlenpulver zu reduciren.

b) *Englische Probe.* 25 g Erz werden mit der gleichen Menge Anthracit und etwas Borax oder Flussspath in einem Graphittiegel im Windofen circa $^1/_2$ Stunde lang geschmolzen, indem man zuletzt mit einem eisernen Stabe umrührt. Das geschmolzene Zinn giesst man in einen Tiegel aus und sammelt die in der Schlacke verbliebenen Körner durch Zerstossen, Schlämmen und Sieben.

Um das Zusammenfliessen des Zinns zu einem Korne zu begünstigen, hat Winkler (Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1864, S. 17) vorgeschlagen, gleichzeitig mit dem Zinn eine bestimmte Menge von Kupfer zu reduciren. Man erhält alsdann ein Kupferzinnkorn, aus dessen Gewicht nach dem Abzug der zugesetzten Menge Kupfer der Zinngehalt zu berechnen ist. Zur Ausführung der Probe werden 5 g des Erzes mit 5 g Kupferoxyd gemengt; das Gemenge wird, wie in a) ohne Erz und Flussmittel zu mengen, beschickt. Den Gehalt des Kupferoxyds an metallischem Kupfer ermittelt man durch eine gleichzeitige Probe, bei welcher 5 g desselben mit derselben Beschickung verschmolzen werden.

Gleichen Zweck, Ansammlung des Zinns in einem einzigen Korn strebt das Verfahren von Levol (Polyt. Centralblatt 1857, S. 466) an. 2 g des Erzes werden mit $^1/_5$ Holzkohlenpulver gemengt, in einem Porcellantigel $^1/_4$ Stunde im Muffelofen stark geglüht; dann schüttet man $^1/_3$ gepulvertes Cyankalium, welches frei von Kaliumsulfat sein muss, auf die Masse und erhitzt noch fünf Minuten, wobei das Zinn zu einem Regulus zusammenfliesst und eine nahezu zinnfreie Schlacke resultirt.

Enthalten die Zinnerze, wie dies meistens der Fall ist, viele erdigen Beimengungen, so müssen dieselben, zur Verhinderung der Verschlackung von Zinn, vorher durch einen Schlämmprocess entfernt werden. Ein derartiger Schlämmprocess wird auch häufig allein angewandt, um in der Grube oder Aufbereitungsanstalt Aufschluss über die Güte des Erzes zu erhalten.

Bei Anwesenheit anderer Metalle (Wismuth, Wolfram) oder Schwefelverbindungen (Schwefelkies, Arsenkies, Kupferkies, Zinkblende, Molybdänglanz) ist die Anwendung des trocknen Weges mit Schwierigkeiten verknüpft. Man sucht dieselben dadurch zu überwinden, dass man das Erz gut abröstet, die gebildeten Oxyde durch Erhitzen mit Salzsäure entfernt, und dieses Verfahren noch einmal wiederholt. Hierdurch werden selbstverständlich die Oxyde nicht vollständig entfernt. Die Wolframsäure wird gar nicht angegriffen; jedoch wird letztere später verschlackt und der Gehalt an fremden Metallen ist meist so gering, dass derselbe das an und für sich nicht genaue Resultat nur wenig beeinflusst. Beim zweiten Rösten setzt man der Masse ein wenig Kohlenpulver zu, hat jedoch darauf zu achten, dass kein Zinn reducirt wird. Nach Levol (s. o.) kann man auch derartige Erze direct mit Königswasser behandeln und den Rückstand auf Zinn probiren. Scheidet sich bei der Behandlung mit Königswasser viel Schwefel ab, so muss derselbe aus dem Rückstande durch Rösten entfernt werden. Bei Anwesenheit von Wolframsäure

schmilzt man am besten das Erz im Muffelofen mit der acht- bis zwölffachen Menge Monokaliumsulfat (saures schwefelsaures Kalium). Man steigert die Temperatur allmälig, und erhitzt so lange, bis alles Erz zersetzt ist. Beim Auskochen der erkalteten Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser bleiben Zinnsäure, Kieselsäure und Wolframsäure zurück, welche mit heissem Wasser ausgewaschen werden. Nachdem man alsdann die Wolframsäure durch Digestion mit Ammonhydroxyd entfernt hat, wird der Rückstand in gewöhnlicher Weise probirt.

In den meisten Fällen ist es gerathen, den trocknen Weg mit dem nassen Wege in der Weise zu vereinigen, dass man das erhaltene Zinnkorn mit Salpetersäure oxydirt und die Zinnsäure nach Seite 389 bestimmt.

Hinsichtlich der Löthrohrprobe auf Zinn vergl. Plattner-Richter, Probirkunst mit dem Löthrohr, 5. Aufl., S. 590.

Maassanalytische Methoden. *Uebersicht.* Sämmtliche maassanalytische Methoden setzen voraus, dass das Zinn als Zinnchlorür in Lösung sei. Das Metall wird zu diesem Zweck ohne Weiteres in Salzsäure bei Siedehitze gelöst, und zwar, um Oxydation zu Zinnchlorid zu vermeiden, im Kohlensäurestrom. Aus den Lösungen des Zinns in irgend welcher Form (alkalische Lösungen werden durch Salzsäure sauer gemacht) fällt man das Zinn durch metallisches Zink aus und löst das gefällte Zinn wie vorher im Kohlensäurestrom in Salzsäure auf. [Auch bei der Untersuchung von Zinnchlorür (Zinnsalz) als solchem ist es, wenn man die Gesammtmenge des Zinns bestimmen will, nothwendig, das Zinn zuerst metallisch auszufällen und dann wiederum in Salzsäure zu lösen, da auch das feste Salz nach kürzerem Aufbewahren bereits grössere Mengen von Zinnchlorid enthält.] Die meist angewandten maassanalytischen Methoden sind folgende:

a) *Methode mittelst Kaliumpyrochromats* (saures chromsaures Kalium). Zinnchlorür wirkt auf Kaliumdichromat nach folgender Gleichung ein:

$$3\,Sn\,Cl_2 + (Cr\,O_2)_2\,O.(O\,K)_2 + 14\,H\,Cl = 2\,K\,Cl + 3\,Sn\,Cl_4 + Cr_2\,Cl_6 + 7\,H_2\,O.$$

Man lässt zur Lösung des Zinnchlorürs, der man Jodstärkelösung zugesetzt hat, eine Lösung von Kaliumpyrochromat bis zum Eintritt der Blaufärbung zufliessen. Durch das sich bildende Chromchlorid färbt sich die Flüssigkeit bald grün; jedoch ist die Endreaction mit Leichtigkeit wahrzunehmen. Die Methode zeichnet sich durch Einfachheit aus, giebt aber nur geringen Anforderungen entsprechende Resultate, auf welche Verdünnung und Säurezusatz von nicht unwesentlichem Einfluss sind.

b) *Methode mittelst Kaliumpermanganat.* (Löwenthal, Journ. pr. Chem. LXXVI, 484, Stromeyer, Ann. Chem. und Pharm.

CXVII, 261.) Man fügt zu der frisch bereiteten Lösung des Zinnchlorürs eine überschüssige Lösung von Eisenchlorid, erhitzt zum Kochen, verdünnt mit ausgekochtem, erkaltetem Wasser und bestimmt die Menge des gebildeten Eisenchlorürs ($SnCl_2 + Fe_2Cl_6 = SnCl_4 + 2FeCl_2$) mittelst titrirter Chamäleonlösung. Durch einen besonderen Versuch bestimmt man die Menge Chamäleonlösung, welche nothwendig ist, um eine gleiche Menge durch Eisenchlorid gefärbten Wassers deutlich roth zu färben und zieht die hierzu nöthigen Cubikcentimeter von der verbrauchten Menge ab. Da die Titrirung des Eisens mit Chamäleonlösung in salzsaurer Lösung keine exacten Resultate liefert, so ist es nothwendig, die Titerstellung unter ganz denselben Bedingungen (gleiche Verdünnung und Säuremenge) auszuführen wie die Probe.

Man kann auch das metallische Zinn direct durch schwaches Erwärmen in der mit Salzsäure angesäuerten concentrirten Lösung des Eisenchlorids auflösen und die Menge des gebildeten Eisenchlorürs bestimmen: Die Auflösung des Zinns erfolgt, ohne dass Wasserstoff frei wird, nach der Gleichung: $Sn + 2Fe_2Cl_6 = SnCl_4 + 4FeCl_2$.

Aus den Legirungen von Zinn und Eisen (Zinn-Härtlingen) muss nach Lösung in Salzsäure das Zinn durch Zink ausgefällt und nach dem Auswaschen wiederum gelöst werden.

c) *Methode mittelst Jodlösung.* Nach Lenssen (Journ. f. pr. Chem. LXXVIII, 200) lässt sich Zinnchlorür und zwar in alkalischer Lösung sehr gut direct mit Jodlösung titriren und ist diese Methode als die beste zu empfehlen. Zu der etwas verdünnten Lösung (mit einem Gehalt von 0,1 bis 0,2 g Zinn) setzt man unter Umrühren eine in möglichst wenig Wasser gelöste Mischung von 1 Thl. Seignettesalz (Kalium-Natriumtartrat) und 3 Thln. Mononatriumcarbonat (saures kohlensaures Natrium) im Ueberschuss, fügt zu der Lösung etwas Stärkekleister und titrirt mit Jodlösung, von welcher 100 ccm = 0,95 g Jod enthalten, bis zum Eintritt der Blaufärbung.

Neuere Vorschläge zur maassanalytischen Bestimmung des Zinns sind gemacht von: H. Pellet und A. Allart (Bull. soc. chim. de Paris XXVII, 438); Goppelsröder (Dingl. pol. Journ. CCXIV, 148), und Scheurer-Kestner (Comptes rend. LII.

Gewichtsanalytische Methoden. (Vergl. Rammelsberg, Leitfaden der quantitativen Analyse, Berlin 1874, S. 67 und 203.)

a) Erste Methode. Man mengt das feine Pulver in einem Porcellantiegel mit 3 Thln. entwässertem Natriumcarbonat und 3 Thln. Schwefel und schmilzt die Masse, nachdem der Tiegel bedeckt worden, längere Zeit. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit einer grösseren Menge Wasser erwärmt; es löst sich das Zinn als Natriumzinnsulfid, während Eisensulfid (event. auch die Schwefelverbindungen anderer elektropositiver Metalle) zurückbleibt. Man filtrirt das Eisensulfid ab und wäscht mit

natriumsulfidhaltigem Wasser aus. Soll die Menge des Eisens bestimmt werden, so glüht man das Eisensulfid nach dem Trocknen im offenen Tiegel, wodurch es sich in Eisenoxyd verwandelt, als welches es gewogen wird. Ist die Menge des Eisens grösser, so muss das Eisensulfid in Salzsäure gelöst werden; die Lösung wird, nachdem der Schwefelwasserstoff durch Verdampfen verjagt und das Eisen durch Zusatz einiger Körner Kaliumchlorat zu der kochenden Lösung oxydirt worden, durch Ammonhydroxyd gefällt. Sind neben dem Eisen noch andere Schwefelmetalle zugegen, so muss der Niederschlag in jedem Falle wieder gelöst werden. In der Lösung trennt und bestimmt man die Metalle nach den früher besprochenen Methoden.

Das Filtrat von den Schwefelmetallen wird mit Schwefelsäure übersättigt und das niederfallende Zinnsulfid nach Seite 382 in Zinnsäure verwandelt und als solche gewogen. Arsen und Wolfram gehen, falls sie vorhanden sind, gleichzeitig mit dem Zinn als Sulfosalz in Lösung und werden durch Schwefelsäure ausgefällt. Man sammelt alsdann die Schwefelmetalle auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filtrum, wägt dieselben unter denselben Bedingungen, bringt nach dem Trocknen soviel, als man loslösen kann, in einen tarirten Porcellantiegel und glüht, während man durch den durchbohrten Deckel einen Strom getrockneten Schwefelwasserstoffgases leitet. Es verflüchtigt sich Arsensulfid, während Zinksulfid und Wolframsulfid zurückbleiben. Durch Befeuchten mit Salpetersäure und gelindes Erwärmen verwandelt man dieselben in Oxyde, welche gewogen werden. Erhitzt man nun wiederholt mit Ammonchlorid, so wird das Zinn als Zinnchlorid verflüchtigt; es bleibt Wolframsäure zurück, welche gewogen wird. Soll die Menge des Arsens bestimmt werden, so nimmt man das Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom, nicht im Porcellantiegel, sondern in einer Kugelröhre vor, wie solche zu Zersetzungen durch Chlor (Fig. 76 auf S. 281) dient. Das weitere Rohr wird im rechten Winkel umgebogen und führt das entweichende Arsensulfid in eine Vorlage, welche Ammonhydroxyd enthält. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt man das Arsen durch verdünnte Schwefelsäure als Arsensulfid, welches in Königswasser gelöst wird; die gelöste Arsensäure ist alsdann nach der Uebersättigung mit Ammonhydroxyd durch Magnesiamischung als Ammon-Magnesiumarseniat zu fällen. Die in der Kugelröhre zurückgebliebenen Schwefelmetalle werden in einen tarirten Porcellantiegel geschüttet und wie oben behandelt.

Zinn und Wolfram sollen sich nach Talbot (Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft IV, 279) auch auf die Weise trennen lassen, dass man die Oxyde mit der fünffachen Menge Cyankaliums zusammenschmilzt; beim Auslaugen der Masse bleibt metallisches Zinn zurück, während Kaliumwolframiat in Lösung geht. Ersteres wird als solches gewogen. Um die Menge des Wolframs zu bestimmen, dampft man die Lösung mit Schwefelsäure zur Trockne ein, behandelt die trockne Masse mit kaltem Wasser, filtrirt

die gelbe Wolframsäure ab und glüht dieselbe nach dem Auswaschen. Eine kleine Menge gelöst gebliebener Wolframsäure erhält man, wenn man die Lösung noch einmal zur Trockne abdampft und alsdann in gleicher Weise behandelt.

Kieselsäure, deren Bestimmung auch meist ohne Interesse ist, muss bei diesem Verfahren vernachlässigt werden; ein Theil derselben ist den Schwefelmetallen beigemengt, ein anderer in der Lösung des Zinnsulfids als kieselsaures Alkali enthalten, so dass bei sämmtlichen Fällungen auf die mögliche Anwesenheit von Kieselsäure Bedacht genommen werden muss.

In vielen Fällen, namentlich bei Erzen von ziemlich complicirter Zusammensetzung, ist es vorzuziehen, zunächst durch Kochen mit Königswasser oder durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat (Wolframsäure wird aus dem Rückstande durch Behandlung mit Ammonhydroxyd ausgezogen) die fremden Metalle ganz oder zum grossen Theil zu entfernen und den Rückstand mit Natriumcarbonat und Schwefel zu schmelzen.

b) Zweite Methode. Wenn das Zinnerz ausser Zinn und etwas Eisen keine anderen Metalle enthält, oder vorher durch Kochen mit Königswasser oder Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat von denselben befreit worden ist, so kann man den Zinngehalt auch auf die Weise bestimmen, dass man das feingepulverte Erz in einem Porcellantiegel im Wasserstoffstrom stark glüht; es werden hierdurch Zinnsäure und Eisenoxyd zu Metall reducirt. Da diese Reduction immerhin etwas schwierig vor sich geht, so muss das Glühen im Wasserstoffstrom und Wägen des Zinns mehrmals bis zu constantem Gewicht wiederholt werden. Ist kein Eisen im Erz enthalten, so ist aus dem Gewichtsverlust unmittelbar der Zinngehalt zu berechnen. Bei Anwesenheit von Eisen muss die Menge desselben ermittelt und bei der Berechnung der Gewichtsverlust, den die entsprechende Menge Eisenoxyd beim Glühen im Wasserstoffstrom erleidet, in Abzug gebracht werden. Man löst die reducirte Masse in Salzsäure, übersättigt die Lösung mit Ammonhydroxyd, setzt concentrirtes gelbes Ammonhydrosulfid, dem man noch etwas Schwefelblumen zufügt, hinzu. Nach längerer Digestion in mässiger Hitze kocht man die Flüssigkeit kurze Zeit und filtrirt das ausgeschiedene Eisensulfid ab und bestimmt dessen Menge nach S. 386. Selbstverständlich kann man zur Controle auch im Filtrate das Zinn durch Fällen mit Schwefelsäure und Ueberführen des gefällten Zinnsulfids in Zinnsäure nach S. 382 bestimmen.

Systematischer Gang der Untersuchung der wichtigeren Hüttenproducte. *Zinnschlacken.* Es sind dies Silicate der gewöhnlichen Basen, sie enthalten aber ausserdem Zinnsäure und eingesprengtes metallisches Zinn. Letzteres wird durch Schlämmen entfernt. Der Rest wird mit Königswasser gekocht; aus der Lösung fällt man das Zinn durch Schwefelwasserstoff als Zinnsulfid (SnS_2) und verwandelt dies nach S. 382 in Zinnsäure.

Erzeugniss. Zinn. Im Zinn können enthalten sein: Eisen, Blei, Kupfer, Zink, Wismuth, Arsen, Antimon und Wolfram. Zum (qualitativen) Nachweis derselben erwärmt man das Zinn zunächst mit ziemlich starker Salpetersäure, wobei sämmtliche Metalle oxydirt werden; in Lösung gehen jedoch nur Eisen, Blei, Kupfer, Zink, Wismuth, Arsen, Spuren von Antimon (auch von Zinn und Wolfram), während die Oxyde des Zinns, Antimons und Wolframs zurückbleiben. Die letzteren werden mit Ammonhydroxyd gekocht, wobei sich Wolframsäure auflöst; zum Nachweis derselben übersättigt man die Lösung mit Salzsäure und stellt ein Stückchen Zink hinein, worauf nach kurzer Zeit bei Anwesenheit von Wolfram die Flüssigkeit sich blau färbt. Zum Nachweise des Antimons kocht man den Rückstand mit Salzsäure, bringt von der Flüssigkeit einige Tropfen auf ein Platinblech und taucht in die Flüssigkeit ein Stäbchen Zink, so dass dasselbe das Platin berührt; bei Anwesenheit von Antimon entsteht auf dem Platinblech ein schwarzer Fleck. Oder man setzt zu der Lösung des Zinns und Antimons eine bedeutende Menge Oxalsäure im Ueberschuss und leitet Schwefelwasserstoff hindurch. Durch die Oxalsäure wird die Fällung des Zinns verhindert, so dass nur Antimonsulfid mit der ihm eigenen Farbe gefällt werden kann. Da die Oxyde des Zinns und Antimons nur schwierig durch Salzsäure in Lösung zu bringen sind, empfiehlt es sich, dieselben zuerst in Ammonhydrosulfid zu lösen, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zu versetzen und die gefällten Schwefelmetalle durch Kochen mit Salzsäure zu lösen. Der Nachweis der übrigen, durch Salpetersäure gelösten Metalle bietet keine Schwierigkeit.

Die (quantitative) Bestimmung sämmtlicher genannter Verunreinigungen des Zinns ist, zumal dieselben meist nur in geringer Menge vorhanden sind, eine schwierige Aufgabe; in den meisten Fällen wird die Analyse jedoch dadurch einfacher, dass es sich nur um die Bestimmung einzelner der genannten Metalle handelt. So enthält das ostindische (Banka-) Zinn nur Spuren von Eisen, Blei und Kupfer, deren Bestimmung (nur bei Anwendung grösserer Mengen möglich) mit nicht wesentlichen Schwierigkeiten verknüpft ist. Man oxydirt das Zinn durch Salpetersäure, dampft im Wasserbade zur Trockne ein, befeuchtet die trockne Masse mit Salpetersäure und erhitzt nach einiger Zeit mit Wasser zum Kochen. Eisen, Blei und Kupfer gehen in Lösung und werden nach S. 300 getrennt und bestimmt. Da die Zinnsäure noch Spuren dieser Metalle, namentlich Blei, zurückhalten kann, so muss dieselbe bei genauen Analysen mit Natriumcarbonat und Schwefel (im Porcellantiegel) geschmolzen werden; bleiben beim Auflösen der Schmelze in Wasser geringe Mengen von Schwefelmetallen zurück, so werden dieselben durch Salpetersäure in Lösung gebracht, welche man, zugleich mit etwa ausgeschiedenem Bleisulfat, mit der Hauptlösung vereinigt.

Im Allgemeinen wird die Güte und Reinheit des Zinns stets mit grosser Leichtigkeit aus seinen äusseren physikalischen Eigenschaften

(Klang, Farbe, Gefüge, Hämmerbarkeit, Knistern beim Biegen u. a.) erkannt werden, so dass chemische Untersuchungen nur für besondere Zwecke nothwendig erscheinen dürften.

Bestimmung des Zinnoxydulgehalts im metallischen Zinn. Hierfür hat Balling (Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1878, S. 169) eine Methode angegeben, welche darauf beruht, dass das Zinn (von welchem 10 bis 20 g angewandt werden) sich im fein vertheilten Zustande leicht in einer Lösung von Eisenchlorid löst, während Zinnoxydul zurückbleibt, welches man nach der Filtration durch Glühen in Zinnsäure verwandelt. Ist Wolfram in dem Zinn enthalten, so bleibt dasselbe als Wolframsäure bei dem Zinnoxydul zurück; die Wolframsäure wird auf dem Filtrum durch heisses Ammonhydroxyd ausgezogen.

Legirungen. *Legirungen von Zinn und Eisen (Arsen).* Man löst in Königswasser, fällt durch Schwefelwasserstoff Zinnsulfid, welches, wenn kein Arsen vorhanden, direct nach S. 382 durch Rösten in Zinnsäure übergeführt wird. Bei Anwesenheit von Arsen wird das mitgefällte Arsensulfid zunächst durch Glühen im Schwefelwasserstoffstrom verflüchtigt, das zurückbleibende Zinnsulfid aber durch Oxydation mit Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne und Glühen in Zinnsäure verwandelt. Das Eisen im Filtrat wird nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs und nach erfolgter Oxydation durch Ammonhydroxyd gefällt. Ist Blei zugegen, so trennt man Zinn von Blei und Eisen nach der Uebersättigung der Lösung mit Ammonhydroxyd durch Ammonhydrosulfid, bestimmt das Zinn nach S. 382, löst das zurückbleibende Gemenge von Blei- und Eisensulfid in kochender Salzsäure, fällt das Blei nach S. 296 durch Schwefelsäure und bestimmt das Eisen in gewöhnlicher Weise. Wolfram bleibt beim Auflösen in Königswasser als Wolframsäure zurück und wird durch Glühen der letzteren bestimmt.

Legirungen mit Kupfer s. S. 290; *Blei* S. 307; *Blei, Kupfer* und *Zink* S. 290; *Blei, Wismuth* (Cadmium) S. 382.

Ueber die Trennung des Zinns vom Antimon s. S. 393, vom Arsen S. 387, vom Antimon und Arsen S. 394.

---

12) Antimon.

Rohstoff. Uebersicht. Das hauptsächlichste bei der Antimongewinnung in Betracht kommende Erz ist der Antimonglanz (Grauspiessglanzerz, Sb_2S_3), meist kleine Mengen Eisen, auch Blei und Arsen enthaltend.

Trockne Proben. Die trocknen Proben zur Ermittelung des Antimongehalts sind sämmtlich ungenau. Sie bezwecken entweder nur die Bestimmung des Gehaltes an reinem Antimonsulfid im Erz oder die Abscheidung des metallischen Antimons.

In ersterem Falle wird eine grössere Menge des Erzes (circa 500 g) in einem am Boden durchlöcherten Tiegel einer allmälig sich steigernden Temperatur unterworfen, wobei das leichtflüssigere Antimonsulfid aus der Masse der strengflüssigeren Gangart heraussaigert und sich auf dem Boden eines anderen grösseren Tiegels, welcher jenen umgiebt, ansammelt. Die Menge des auf diese Weise gewonnenen Antimonsulfids (Antimonium crudum) giebt einen Anhalt für die Beurtheilung des Werthes des Erzes.

Zur Abscheidung des metallischen Antimons schmilzt man das Erz mit schwarzem Fluss und Eisen (1 Prbrctnr. Erz, 2 bis 3 Ctr. schwarzen Fluss [Potasche und Mehl], 42 Pfund Eisenfeile, 10 bis 25 Pfund Borax) unter einer starken Kochsalzdecke. Etwas genauere Resultate soll man nach Levol erhalten, wenn man 1 Thl. Erz mit 2 Thln. entwässertem Blutlaugensalz und $^1/_2$ Thl. Cyankalium $^1/_4$ Stunde lang bei Kirschrothgluth erhitzt. Der erhaltene Antimonregulus ist jedoch niemals rein, er enthält Eisen, häufig auch andere im Erz vorkommende Metalle, namentlich Blei; andererseits wird ein Theil des Antimons verschlackt oder verflüchtigt. Oxydische Erze (Weissspiessglanzerz, Sb_2O_3) werden nur mit schwarzem Fluss und etwas Borax unter einer Kochsalzdecke beschickt.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Antimons. Man kocht das fein gepulverte Erz mit Salzsäure in einem Kolben bis zur vollständigen Zersetzung, setzt Weinsäure zu, und filtrirt von der ungelösten Gangart, welche man mit kochendem Wasser auswäscht, ab. Aus der Lösung wird das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt und seiner Menge nach nach S. 282 bestimmt. Bei Anwesenheit von Blei übersättigt man die Lösung mit Ammonhydroxyd und concentrirtem Ammonhydrosulfid und bestimmt die Metalle nach S. 299. Ist Arsen zugegen, so fällt dasselbe als Arsensulfid mit dem Antimonsulfid nieder; über die Trennung und Bestimmung derselben vergl. S. 282.

Anstatt das gefällte Antimonsulfid in sogenanntes Dreifachantimonsulfid durch Erhitzen im Kohlensäurestrom zu verwandeln, kann man dasselbe auch in Antimonantimoniat (antimonsaures Antimonoxyd, SbO_2) überführen und als solches wägen. Man bringt eine gewogene Menge des auf dem Filtrum gewogenen Antimonsulfids in einen geräumigen, gewogenen Porcellantiegel mit etwas Salpetersäure von 1,42 Vol.-Gew. und erwärmt vorsichtig mit der 8- bis 10fachen Menge rauchender Salpetersäure. Alsdann wird im Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand geglüht. Sind grössere Mengen von Arsensulfid im Erze enthalten, so wendet man zweckmässig zur Lösung Königswasser an.

Fr. Becker (Zeitschr. f. analytische Chemie XVII, S. 185) empfiehlt zur Bestimmung des Antimongehalts 1 Thl. Erz mit 3 Thln. Natrium-

kaliumcarbonat und 3 Thln. Schwefel in einem Porcellantiegel zu schmelzen, die Schmelze mit heissem Wasser auszuziehen und in dem wässerigen Auszuge das Antimon durch Fällung mit Salzsäure und Ueberführung des gefällten Antimonsulfids in Sb_2S_3 oder SbO_2 zu bestimmen.

Maassanalytische Bestimmung des Antimons. Für die maassanalytische Bestimmung des Antimons hat Mohr (Lehrbuch der Titrirmethode, 4. Aufl., S. 310) folgende von Fresenius (Quantitative Analyse, 6. Auflage, S. 357) etwas modificirte Methode vorgeschlagen. Die Lösung des Erzes oder des gefällten Antimonsulfids in Salzsäure (man wendet eine solche Menge an, dass die Lösung ungefähr 0,1 g Antimonoxyd enthält) vermischt man, nachdem der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen verjagt worden, mit 10 ccm Weinsäurelösung, neutralisirt mit Natriumcarbonat und fügt 20 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Mononatriumcarbonat (Bicarbonat) und etwas Stärkekleister hinzu. Die Lösung wird alsdann mit Jodlösung von bekanntem Gehalt bis zum Eintritt der Blaufärbung titrirt: $Sb_2O_3 + 4J + 2H_2O = Sb_2O_5 + 4HJ$.

Nach R. Schneider (Pogg. Ann. IX, 634) erhitzt man das Erz oder das gefällte Antimonsulfid (dasselbe muss aus einer mit Weinsäure versetzten Lösung gefällt werden, da der Niederschlag sonst Antimonchlorid enthält) vorsichtig in einem kleinen Kölbchen mit langem, schmalem Halse mit Salzsäure und leitet das entweichende Schwefelwasserstoffgas in eine Vorlage, in welcher sich eine Lösung von Natriumarsenit (arsenigsaurem Natrium) befindet, deren Gehalt durch Titriren mit Jodlösung festgestellt ist. Durch Salzsäure wird als dann das Arsensulfid aus der zu einem bestimmten Volumen verdünnten Lösung ausgefällt und in einer abgemessenen Menge des Filtrats nach Uebersättigung mit Mononatriumcarbonat (Bicarbonat) die übrig gebliebene arsenige Säure ihrer Menge nach bestimmt. Vorausgesetzt ist selbstverständlich die Abwesenheit von anderen Schwefelmetallen.

Andere Methoden zur maassanalytischen Bestimmung des Antimons sind von Kessler (Pogg. Ann. CXVIII, 17) vorgeschlagen.

Systematischer Gang der Untersuchung der wichtigsten Erze. 1) *Schwefelantimon.* s. S. 391. Soll auch der Schwefel bestimmt werden, so digerirt man eine besondere Menge des Erzes mit Königswasser bis zur vollständigen Zersetzung, fügt Weinsäure hinzu und filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel nebst der zurückbleibenden Gangart durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filtrum. Nachdem man das Gewicht beider durch Wägen des wiederum bei 100° getrockneten Filtrums bestimmt hat, bringt man dasselbe in einen Platintiegel, verascht das Filtrum und erhitzt bis zur Verjagung des freien Schwefels. Die Differenz des Gewichts ergiebt die Menge des ausgeschiedenen Schwefels. Im Filtrate bestimmt man die Menge der

gebildeten Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise mittelst Bariumchlorid. Da das gefällte Bariumsulfat etwas Bariumtartrat enthalten kann, welches sich beim Glühen in Bariumcarbonat verwandelt, so wird der geglühte Niederschlag mit verdünnter Salzsäure behandelt, filtrirt und das nun gereinigte Bariumsulfat noch einmal geglüht.

Bei Anwesenheit grösserer Mengen Blei wird zur Bestimmung des Schwefels das Erz im Chlorstrom zersetzt (S. 280) und mit dieser Bestimmung die der anderen Bestandtheile verbunden.

2) *Antimonhaltige Mineralien.* Bleiglanz S. 298, Rothgültigerz und ähnliche S. 323, Jamesonit S. 299, Bournonit S. 300, Fahlerz S. 280.

Erzeugniss. Antimon. Das Antimonmetall des Handels enthält meist etwas Eisen und Arsen, mitunter auch Kupfer und Blei und etwas Schwefel. Zum Nachweise und zur Bestimmung dieser Beimengungen wird eine abgewogene Menge in Königswasser gelöst; die weitere Behandlung der Lösung erfolgt wie bei der Untersuchung des Antimonerzes (S. 391). Besonders wichtig für viele Anwendungen des Antimons ist der Nachweis und die Bestimmung des Arsengehalts. Schwefel wird in einer besonderen Menge durch Auflösen in Königswasser und Fällung mit Bariumchlorid bestimmt. Die sternförmigen Figuren auf der Oberfläche des Antimons sind kein Beweis für die Reinheit desselben.

Systematischer Gang zur Untersuchung der wichtigsten Antimonlegirungen. 1) *Antimon und Blei* s. S. 307.

2) *Antimon und Zinn.* Diese beiden Metalle werden nach H. Rose in folgender Weise getrennt: Man oxydirt die zerkleinerte Legirung in einem geräumigen Porcellantiegel durch Salpetersäure von 1,4 Vol.-Gew., verdampft im Wasserbade zur Trockne, schüttet die trockne Masse in einen Silbertiegel (anhaftende Partikelchen werden mit etwas Natronlauge ausgespült, welche man im Silbertiegel zur Trockne verdampft) und schmilzt längere Zeit mit der achtfachen Menge Natriumhydroxyd. Man digerirt alsdann die Schmelze im Becherglase mit heissem Wasser, bis dieselbe vollständig zu Pulver zerfallen ist, setzt soviel Alkohol vom Vol.-Gew. 0,83 hinzu, dass das Volumen desselben sich zu dem des Wassers wie 1 : 3 verhält, und lässt im bedeckten Glase 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit ist das Zinn als Natriumstannat (zinnsaures Natrium) aufgelöst, während Antimon als Natriumantimoniat ungelöst zurückbleibt. Man filtrirt das letztere ab, wäscht es zunächst mit einem Gemisch gleicher Volumina Alkohol (Vol.-Gew. 0,83) und Wasser, später mit stärkerem Alkohol (1 Vol. Wasser und 3 Vol. Alkohol) aus. Aus dem zinnhaltigen Filtrat wird, nachdem dasselbe durch Salzsäure angesäuert worden, das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und nach S. 382 bestimmt. Das auf dem Filtrum befindliche Natriumantimoniat löst man in Salzsäure und Weinsäure und fällt das Antimon durch Schwefelwasserstoff (S. 282). Ist der Zinngehalt der Legirung überwiegend, so

muss behufs vollständiger Trennung das getrocknete Natriumantimoniat noch einmal im Silbertiegel geschmolzen werden.

Viele Legirungen (Britanniametall, Lagermetall u. a.) enthalten neben Zinn und Antimon noch andere Metalle, besonders Blei, Kupfer, Zink. In diesem Falle wird die Legirung durch Salpetersäure oxydirt, worauf man die Zinnsäure nebst der Antimonsäure nach dem Abdampfen zur Trockne im Wasserbade abscheidet. Die Lösung, welche noch kleine Mengen Antimon enthalten kann, die aber bei technischen Untersuchungen nicht in Betracht kommen, wird nach S. 290 weiter untersucht; der Rückstand wird wie oben behandelt.

3) *Antimon und Arsen.* Beide werden zusammen als Sulfide gefällt; die weitere Behandlung derselben ist S. 282 erörtert. Die Trennung des Arsens vom Antimon kann übrigens in derselben Weise erfolgen, wie die des Zinns vom Antimon (S. 393); nach Lösung des Natriumarseniats säuert man mit Salzsäure an, übersättigt mit Ammonhydroxyd und fällt mit Magnesiamischung.

Bunsen (Ann. Chem. u. Pharm. CXCII, 317) empfiehlt Antimon und Arsen in alkalischer Lösung durch Chlor zu oxydiren und nach Verjagung des Chlors das Antimon aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff zu fällen, letzteren durch einen starken Luftstrom zu verjagen und den auf gewogenem Filtrum gesammelten Niederschlag (Sb_2S_5) nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Trocknen im Kochsalzbade (bei 110°) zu wägen. Aus dem heissen Filtrat vom Antimonsulfid wird alsdann durch langes und wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff das Arsen als As_2S_5 gefällt und ähnlich wie das Antimonpentasulfid behandelt.

4) *Zinn, Antimon und Arsen.* Man oxydirt die Legirung oder das Gemenge der Schwefelverbindungen durch concentrirte Salpetersäure, schmilzt die Oxyde im Silbertiegel mit Natriumhydroxyd und trennt Antimon von Zinn und Arsen nach S. 393. Die das Zinn und Arsen enthaltende Lösung wird zur Verjagung des Alkohols abgedampft, mit Salzsäure sauer gemacht und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Man erhält Zinnsulfid und Arsensulfid im Niederschlage, lässt denselben mit der Flüssigkeit bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs stehen, filtrirt durch ein gewogenes Filtrum und trennt in dem herausgenommenen und gewogenen Niederschlage Zinn und Arsen nach S. 387.

Eine andere Trennungsmethode, welche darauf beruht, dass aus einer Lösung, welche sehr viel Oxalsäure enthält, durch Schwefelwasserstoff nur Arsen und Antimon, nicht aber Zinn gefällt wird, ist von Clarke (Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie IX, 487) vorgeschlagen. Nach Versuchen von Wittstein giebt diese Methode jedoch keine brauchbaren Resultate, während sie nach im Laboratorium von Fresenius angestellten Versuchen unter Einhaltung gewisser Versuchs-

bedingungen (Neutralisation der freien Salzsäure) wohl anwendbar ist. Für technische Zwecke hat Winkler (Zeitschr. f. analytische Chemie XIV, 162) eine auf dem verschiedenen Verhalten der drei Metalle gegen Cyankalium beruhende Trennungsmethode vorgeschlagen.

---

13) Arsen.

Uebersicht. Zur Bestimmung des Arsens in Arsenerzen (es sind dies besonders Arsenikeisen, Arsenkies und die nickel- und kobalthaltigen Arsenverbindungen) sind nur die gewöhnlichen analytischen Methoden verwendbar. Alle Probirmethoden, welche angeblich bezwecken, die aus dem Erze technisch gewinnbare Menge des Arsens, der arsenigen Säure oder des gelben und rothen Arsenikglases zu ermitteln, haben nur insofern Werth, als sie mit grösseren Mengen angestellt, einen (jedoch nicht sicheren) Anhaltspunkt geben für das Verhalten der Erze, wenn dieselben bei abgeschlossener Luft, oder bei Zutritt der Luft, für sich allein oder mit Zuschlägen (Kalk, Potasche u. s. w.) erhitzt werden. In Bezug auf die für diese Zwecke üblichen Probirmethoden sei auf Kerl's Probirkunde 1866, S. 406 verwiesen.

Rohstoff. Gewichtsanalytische Bestimmung des Arsens in Arsenerzen. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Arsens geschieht meistens durch Ueberführung desselben in Arsensäure und Fällung der letzteren aus ammoniakalischer Lösung mittelst Magnesiamischung. Ueber die Behandlung des Niederschlages s. S. 282, über die Trennung des Arsens vom Eisen, Nickel, Kobalt S. 360, vom Antimon S. 394 und S. 282, vom Zinn S. 387. Zur Ueberführung des Arsens in Arsensäure dienen folgende Methoden.

1) Man bringt das Erz durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure und Kaliumchlorat in Lösung (stärkeres Erhitzen ist zu vermeiden, da sich sonst der ausgeschiedene Schwefel zusammenballen und Theile der Substanz einhüllend dieselben der Zersetzung entziehen kann), und dampft im Wasserbade zur Verjagung des freien Chlors ein. Aus der Lösung wird, nachdem die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt worden, Arsensulfid gefällt, S. 360, und dieses in Königswasser gelöst.

2) Man schmilzt das fein gepulverte Erz mit der fünf- bis sechsfachen Menge eines Gemisches von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel in einem geräumigen Porcellantiegel, laugt die Masse mit Wasser aus, filtrirt die ungelöst bleibenden Schwefelverbindungen des

Eisens, Nickels und Kobalts ab, übersättigt die auf ein kleines Volumen eingedampfte Lösung des Natriumsulfarseniats mit verdünnter Salzsäure und löst das gefällte Arsensulfid (ohne zu filtriren) durch Erwärmen mit etwas Kaliumchlorat.

3) Zu Freiberg in Sachsen wird folgende, zuerst von F. Reich angegebene, später von Th. Richter modificirte Probe angewandt: 0,5 g des fein gepulverten Erzes werden in einem mit Uhrglas bedeckten Porcellantiegel mit concentrirter Salpetersäure unter mässiger Erwärmung digerirt, bis der Rückstand eine hellere Farbe angenommen hat und der ausgeschiedene Schwefel reingelb ist. Nach erfolgter Zersetzung wird das Uhrglas mit einigen Tropfen Wasser abgespült und der offene Tiegel auf dem Sandbade erwärmt, um die überschüssige Säure abzurauchen; völliges Austrocknen der im Tiegel befindlichen Masse muss jedoch vermieden werden. Nun giebt man etwa 4 g Natriumcarbonat hinzu, trocknet die Masse völlig auf dem Sandbade ein, fügt noch 4 g Kaliumnitrat hinzu und erhitzt bis zum ruhigen Schmelzen, worin man die Masse etwa 10 Minuten lang erhält. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegel in eine Schale mit heissem Wasser und laugt aus. Die alkalische Flüssigkeit, welche das Arsen als Arsensäure enthält, säuert man durch Zusatz von wenig Salpetersäure an, stellt sie etwa zwei Stunden lang auf ein heisses Sandbad zum Austreiben der Kohlensäure, setzt hierauf hinreichend Silberlösung (10 ccm einer Lösung, welche in 1 Liter 100 g enthält) hinzu und neutralisirt sorgfältig mit verdünntem Ammonhydroxyd. Es fällt rothbraunes Silberarseniat [$AsO(OAg)_3$] aus. Der Niederschlag wird filtrirt und gut getrocknet, vom Filtrum auf Glanzpapier geschüttet, das zusammengefaltete Filtrum bringt man in einem Probirscherben in die glühende Muffel und äschert ein; nachdem der Scherben erkaltet, wird der Niederschlag in denselben geschüttet und mit etwa 10 Probircentner Blei und etwas Borax beschickt. Das weitere Verfahren gleicht dem bei der Silberprobe S. 310 angewandten. Aus dem erhaltenen Silberkorn wird der Arsengehalt berechnet. 100 g Ag = 23,1 g As. Selbstverständlich muss bei der Anwendung dieser Methode das Natriumcarbonat sowohl wie das Kaliumnitrat frei von Chlorverbindungen sein.

Maassanalytische Methoden. Volumetrisch lässt sich das Arsen, sobald dasselbe als arsenige Säure in Lösung ist, vortrefflich mit Jodlösung (5 g im Liter) in alkalischer Lösung [die Lösung wird mit Natriumcarbonat neutralisirt und alsdann mit einer Lösung von Mononatriumcarbonat (Bicarbonat) versetzt] in derselben Weise wie das Antimon (S. 392) bestimmen. Da man bei der Auflösung von Erzen jedoch stets das Arsen in Form von Arsensäure erhält, deren Reduction zu arseniger Säure für diesen Zweck nur schwierig auszuführen ist, so wird man die sonst sehr gute Methode bei der Untersuchung von Erzen wohl nur selten in Anwendung bringen können. Dagegen ist sie vorzugsweise geeignet zur Untersuchung des Arsenigsäureanhydrids (S. 397).

Die Arsensäure lässt sich in ähnlicher Weise wie die Phosphorsäure mittelst einer Lösung von Uranacetat oder -nitrat, bis ein Tropfen der Lösung auf einem Porcellanteller mit einer Lösung von Kaliumferrocyanid (Ferrocyankalium) zusammengebracht, eine rothbraune Färbung verursacht, titriren. Bödeker, Ann. Chem. u. Pharm. CXVII, 195.

Erzeugniss. Arsen und Arsenverbindungen. Die Prüfung des Arsens (sowie der arsenigen Säure, des gelben und rothen Arsenikglases) ist aus dem Gesagten ersichtlich. Bei der Untersuchung von gelbem und rothem Arsenglase ist häufig die Bestimmung des in denselben enthaltenen Arsenigsäureanhydrids von Wichtigkeit (gelbes Arsenikglas enthält bis zu 97 Proc. As_2O_3). Man bestimmt für diesen Zweck in einem Theile der Substanz den ganzen Arsengehalt, in einem anderen den Schwefel durch Auflösen in Königswasser und Fällung mit Bariumchlorid. Unter der Annahme, dass der Schwefel in den Gläsern als AsS enthalten sei, berechnet man hieraus den Gehalt an As_2O_3.

---

14) Anhang. Untersuchungsmethoden, welche auf einigen Hüttenwerken üblich sind [1]).

1) Clausthal. Im Probirlaboratorium zu Clausthal werden folgende Erze untersucht:

1) Silberhaltige Bleiglanzschlieche und silberfreier Kupferkies (letzterer in geringerer Menge), ferner Blei- und Silbererze, welche von verschiedenen Berginspectionen des Harzes geliefert werden. Die Blei- und Silbererze werden auf Blei und Silber, der Kupferkies wird auf Kupfer untersucht. Nach den gefundenen Metallgehalten wird der Preis, welchen die Hüttenwerke an die Berginspectionen zu entrichten haben, mit Hülfe eines Tarifs berechnet.

2) Fremde Erze und Schmelzgüter, vorzugsweise aus Südamerika bezogen. Es sind dies Silbererze, welche häufig auch Gold, ausserdem zuweilen Kupfer und Blei enthalten; die Untersuchung erstreckt sich auf die Bestimmung des Gehalts an diesen Metallen.

3) Werkblei von der Clausthaler Hütte und silberhaltige Kupfergranalien von der Altenauer Hütte. Ersteres wird auf Blei und Silber untersucht (s. a. S. 309); in letzteren werden Gold, Silber und Kupfer bestimmt.

---

[1]) Die folgenden Mittheilungen verdankt Ref. der Freundlichkeit der Herren Factor Michaelis zu Clausthal, Dr. Otto Lindemann zu Oker und Dr. A. Schertel zu Freiberg; ausser diesen Herren ist derselbe auch Herrn Bergassessor Biewend zu Clausthal für bereitwillige Ertheilung von Auskunft zu Dank verpflichtet.

4) Brandsilber und Gold von Lautenthaler Hütte. Das auf den Hütten des Oberharzes producirte Blicksilber wird sämmtlich zu Lautenthaler Hütte feingebrannt. Ein Theil des Blicksilbers ist goldhaltig und wird nach dem Feinbrennen der Goldscheidungsanstalt zu Lautenthal übergeben.

Zur Untersuchung dieser Erze und Hüttenproducte dienen folgende Probirmethoden:

1) Gold- und Silberbestimmung in den Erzen, Werkblei und Kupfergranalien. Man bedient sich hierzu der Ansiedeprobe mit nachfolgendem Abtreiben (S. 310). Die erhaltenen Silberkörner werden, wo überhaupt eine Goldbestimmung stattfindet, mittelst Salpetersäure auf Gold untersucht (S. 332). Die Feingehalte der Brandsilberproben bestimmt man nach der Gay-Lussac'schen Methode (S. 315), den Goldgehalt mittelst Salpetersäure.

Die Goldproben von der Lautenthaler Hütte werden mit der dreifachen Menge Silber legirt, die gut abgeblickten Körner ausgeplattet, ausgewalzt, zu Röllchen geformt und diese mit Salpetersäure gekocht (S. 329).

2) Kupferbestimmung. Dieselbe geschieht mittelst der schwedischen Probirmethode (S. 270).

3) Bleibestimmung. Es werden zwei Methoden angewandt: a. Für die inländischen Bleierze die Schmelzprobe in eisernen Tiegeln (S. 294), b. für die fremden Erze wird die Bestimmung des Bleies mit der des Kupfers combinirt. Der bei der schwedischen Kupferprobe (S. 261 u. 270) erhaltene Rückstand, in welchem, neben in Säuren unlöslichen Gangarten, etwa vorhandenes Blei als Sulfat enthalten ist, wird nach dem Trocknen und Verkohlen des Filtrums feingerieben, dann mit Pottasche, Mehl und Eisen in einem Bleischerben beschickt und auf Blei verschmolzen (S. 294). Sämmtliche dokimastische Proben fertigt man doppelt (Probe und Gegenprobe) an.

In den Hüttenlaboratorien werden die beim Betriebe erhaltenen Blei- und Kupfersteine, Werkblei, Schlacken, auch die zur Verschmelzung gelangenden Erze (zur Controle der im Probirlaboratorium erhaltenen Resultate) auf ihre Metallgehalte dokimastisch untersucht.

2) **Oker.** Uebersicht. Gegenstand regelmässiger dokimastischer Untersuchungen im dortigen Probirlaboratorium sind die von der Communion-Berginspection Rammelsberg bei Goslar an die Communion-Hüttenämter zu Oker, Herzog-Julius- und Frau-Sophien-Hütte gelieferten Kupfererze, melirten Erze und Bleierze, ferner die bei Verhüttung derselben auf trocknem oder nassem Wege erfolgenden Producte und Zwischenproducte (Schwarzkupfer, Kupferstein, Schlacken, Werkblei, Bleistein, Bleischlacken).

Die Vorbereitung der Proben besteht zunächst in einer weiteren Zerkleinerung, event. innigen Mischung des siebfeinen Pulvers, um

Probematerial von gleichmässiger Beschaffenheit zu erzielen, welches zur Aufschliessung mit Säuren geeignet ist. Erforderlichenfalls muss dieser Operation (z. B. bei feuchten ausgelaugten Rückständen der Extractionsanstalt zu Oker) ein Trocknen des Probegutes vorangehen.

Bei der Untersuchung der genannten Erze und Hüttenproducte handelt es sich vorzugsweise um die Bestimmung der Metalle: Kupfer, Blei, Silber, Gold, Eisen und Zink, häufig auch des Schwefels. Zur Erreichung dieses Zweckes sind folgende Methoden in Anwendung:

Bestimmung des Kupfers. Je nach der Beschaffenheit des Probematerials sowie der Zeit, in welcher die Proben zu erledigen sind, wird der Kupfergehalt nach einer der folgenden Proben ermittelt:

a) *Durch Elektrolyse* (S. 271). Dieselbe findet bei sämmtlichen rohen und gerösteten kupfermelirten und Bleierzen, in denen neben Kupfer noch der Gehalt an Blei, Silber, Eisen und Zinn zu bestimmen ist, Anwendung. Da diese Bestandtheile, mit Ausnahme des Silbers, aus ein und derselben abgewogenen Menge Probesubstanz abgeschieden werden, so erfolgt die Beschreibung des hierbei befolgten Ganges erst, nachdem die übrigen Probirmethoden besprochen sind.

b) *Nach der schwedischen Probe* (S. 270). Dieselbe ist für alle kupferreichen Producte (Werkkupfer, Schwarzkupfer und Kupferstein) in Gebrauch. Zur Fällung des Kupfers wird bleifreies Zink in Stangen verwendet. Die angewandte Menge beträgt 1 Probircentner = 3,75 g. Das gefällte Kupfer wird nicht direct gewogen, sondern durch Glühen in der Muffel auf flachen Röstscherben in Kupferoxyd verwandelt, hieraus berechnet man das Metall.

c) *Nach Heine's colorimetrischer Probe* (S. 269). Nach dieser Probe werden kupferarme Producte (Schlacken, Bleierze und Extractionsrückstände) untersucht. Da dieselbe rasch zum Ziele führt, so prüft man nach ihr auch die chlorirend gerösteten Erze, indem man die Proben zunächst mit Wasser, darauf mit verdünnter Schwefelsäure und schliesslich mit Königswasser behandelt. Die erhaltenen Auszüge werden getrennt colorimetrisch auf ihren Kupfergehalt geprüft.

Zu diesen drei Methoden der Kupferbestimmung tritt sehr häufig noch

d) *die Kupfersulfürprobe* (S. 275) hinzu, welche wegen ihrer Schärfe in zweifelhaften Fällen neben der Elektrolyse als Controlprobe dient.

Bestimmung des Bleies. Dieselbe erfolgt nach der sogenannten Schwefelsäureprobe (S. 294), welche unter anderen auch den Vortheil hat, dass bei der Untersuchung kupferhaltiger Substanzen im bleifreien Filtrat nach einer der oben angegebenen Methoden das Kupfer zu bestimmen ist. Von ärmeren Erzen oder Hüttenproducten werden 7,5 g (2 Probircentner), von reicheren 3,75 g (1 Probircentner) angewandt.

Bestimmung des Silbers. a) Von Erzen und denjenigen Zwischenproducten, welche keine Legirungen sind (Bleistein, Kupferstein, Speisen, Abzug, Abstrich, Herd u. s. w.) wird 1 Probircentner (3,75 g) mit der zehnfachen Menge silberfreien Kornbleies unter Zusatz von calcinirtem Borax geschmolzen. Die Proben werden doppelt ausgeführt und die silberhaltigen Bleikönige auf Capellen abgetrieben (S. 310).

b) Werkblei wird in Quantitäten von je 5 Probircentnern auf Capellen direct abgetrieben. Kupfer (granulirt) und Schwarzkupfer werden zuvor mit der zwanzigfachen Menge Kornblei geschmolzen (S. 313).

c) Im Blicksilber wird der Feinsilbergehalt nach der Volhard'schen Probe (S. 320 bestimmt.

Bestimmung des Goldes. Sie wird mit der Feinsilberprobe vereinigt (S. 320).

Bestimmung des Eisens. Das Eisen wird nur in den Rammelsberger Erzen auf maassanalytischem Wege mittelst Permanganatlösung bestimmt.

Bestimmung des Zinks. Das Zink wird nach S. 344 volumetrisch mit einer in grösserer Menge vorräthig gehaltenen titrirten Lösung von Kaliumferrocyanid (Ferrocyankalium) bestimmt.

Bestimmung des Schwefels. Dieselbe erfolgt durch Schmelzen der feingeriebenen Substanz mit salpetersauren und kohlensauren Alkalien, Auslaugen der Schmelze, Ansäuern mit Salzsäure und Fällen in der Siedehitze mit Bariumchloridlösung.

Systematischer Gang zur gleichzeitigen Bestimmung des Blei-, Kupfer-, Eisen- und Zinkgehalts in den Rammelsberger Erzen. 2 Probircentner = 7,5 g fein geriebener und bei 100° C. getrockneter Probesubstanz werden mit Königswasser vollständig aufgeschlossen und mit Schwefelsäure eingedampft, wobei Bleisulfat und Gangart ungelöst bleiben. Nach dem Zusatze verdünnter Schwefelsäure wird die alles Kupfer, Eisen und Zink enthaltende Flüssigkeit abfiltrirt, und der auf dem Filtrum bleibende Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen; letzterer wird, wie oben angegeben, auf Blei probirt. Das Filtrat verdünnt man bis zum halben Liter und verwendet hiervon den fünften Theil (100 ccm entsprechend 1,5 g Substanz) zur Bestimmung der übrigen Metalle, indem man der schwefelsauren Lösung noch etwa 10 bis 15 ccm Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1,2 hinzufügt und sie mit Schwefelwasserstoff sättigt. An der Färbung des hierbei entstehenden Niederschlages lässt sich meist schon erkennen, ob ausser Kupfersulfid noch Schwefelverbindungen des Arsens und Antimons in beachtenswerthen Mengen vorhanden sind. Ist letzteres der Fall, zeigt der Niederschlag eine gelbliche oder röthliche Färbung, so muss derselbe, nachdem er abfiltrirt, mit Kaliumsulfid digerirt werden; nach dieser Behandlung löst man ihn in Salpetersäure und fällt das Kupfer durch den galvanischen Strom. Geringe Mengen

von Arsen und Antimon können vernachlässigt werden; in diesem Falle wird das Kupfersulfid sofort in Salpetersäure gelöst. Ebenso bleiben etwa vorhandene Spuren von Silber und Wismuth unberücksichtigt.

Während der Ausfällung der Kupferlösungen durch den galvanischen Strom schreitet man zur Untersuchung der vom Kupfersulfid abfiltrirten Flüssigkeiten. Dieselben werden gekocht, event. unter Zusatz von Salpetersäure, um alles Eisen wieder in Eisenoxyd überzuführen, auf ein geringes Volum eingedampft und nach dem Erkalten mit Ammonhydroxyd im Ueberschuss versetzt. Den Niederschlag (Eisenhydroxyd nebst Aluminiumhydroxyd) lässt man absetzen, trennt ihn von der ammoniakalischen Lösung durch Filtration, wäscht aus, löst in verdünnter Schwefelsäure und bestimmt nach der Reduction das Eisen maassanalytisch mit Kaliumpermanganat (100 ccm = 0,5 g Eisen). Die Filtrate säuert man schwach mit Salzsäure an und titrirt das Zink mit Kaliumferrocyanid- (Ferrocyankalium-) lösung. Ein geringer Rückhalt an Zink im Eisenniederschlage (s. S. 338), welcher auf die Eisenbestimmung selbst ohne Einfluss ist, wird bei den laufenden Betriebsproben in der Regel vernachlässigt.

Vergl. auch Bräuning „Ueber die Unterharzer Hüttenprocesse", Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate XXV, S. 133.

3. Freiberg i. S. 1) *Entnahme der Durchschnittsproben.* I. Kaufproben:

α) Bei gepochten und gewaschenen Erzen wird von jeder Wage etwa $^1/_4$ Pfund (jede Wage = 2 Centner) entnommen.

β) Bei armen Stuferzen (Kiese, Blende) werden 10 Proc. beim Wägen auf die Seite gestürzt, gepocht, hiervon nimmt man die Kaufprobe.

γ) Von Gekrätzen in kleineren Quantitäten wird Kreuzprobe genommen (S. 251).

δ) Von Legirungen nimmt man Aushiebprobe (S. 252) oben und unten, nachdem die betreffende Post vorher umgeschmolzen worden war.

ε) Bei Metallkönigen wird zuweilen auch die Bohrprobe (S. 252) genommen.

ζ) Blei in Barren wird eingeschmolzen; aus dem Kessel nimmt man Schöpfproben oder von den ausgegossenen Stücken Sägeproben.

η) Gekrätze, Münzen u. s. w. werden im Graphittiegel geschmolzen, von der geschmolzenen Masse werden Granalienproben genommen.

Fremde — aus dem Auslande zugeführte — Erze werden stets gepocht, falls sie in Stufform geliefert werden, und dann wie unter *α*. behandelt; kleinere Quantitäten reicherer Erze werden event. im Mörser gestossen und gesiebt. Scheidet sich viel „Gröbe" ab (Silber, Glaserz u. s. w.), so bildet diese eingeschmolzen eine Post für sich und wird getrennt probirt. Mit der „Feine" wird wie unter *γ*. verfahren. Alle Gekrätze u. s. w.

werden, wenn sie brennbare Substanzen enthalten, vor dem Pochen geglüht.

II. Betriebsproben. Die beim Betriebe fallenden Producte werden täglich untersucht.

Von den Schlacken wird die Probe dadurch genommen, dass man von einer Anzahl Tiegel während des Tages geeignete Stückchen abschlägt und daraus die Durchschnittsproben fertigt. Bei Werkblei und Stein werden die Proben von jedem Abstiche genommen. Das Werkblei wird in Zaine gegossen; von den übrigen Zwischenproducten, bei welchen Verwiegen stattfindet, entnimmt man kleine Mengen von jedem Karren.

Das erhaltene Probemehl wird auf einem eisernen Trockenblech bei 100° C. getrocknet. Von der getrockneten Substanz wägt man $^1/_2$ Pfund ab, reibt dieses in einer eisernen Reibschale und zwar so fein, dass es durch ein Sieb von 17 Maschen auf den Centimeter Länge hindurch geht. Scheidet sich hierbei Gröbe ab, welche sich nicht aufreiben lässt, so wird dieselbe gewogen und für sich probirt.

2) *Probirmethoden* (trockne). Silberprobe (S. 310). Eingewogen wird $^1/_4$ bis 1 Probircentner (1 Probircentner = 3,75 g). Die Beschickung besteht aus der sechs- bis fünfzehnfachen Bleimenge und 10 bis 25 Pfund Borax (1 Probirpfund = 0,0375 g), event. wird solcher nachgesetzt. Erze mit 0,01 Proc. bis 0,4 Proc. Silber werden gewöhnlich doppelt, Erze von 0,41 bis 0,8 Proc. dreifach, von 0,81 bis 1,5 Proc. vierfach und solche von 1,51 bis 3 Proc. sechsfach probirt.

Goldprobe. Dieselbe wird gewöhnlich in Verbindung mit der Silberprobe mehrfach gemacht. Die erhaltenen Könige werden event. quartiert und mittelst Salpetersäure geschieden (S. 329). Bei platinhaltigen Königen verfährt man nach S. 335. Von Legirungen werden zur Gold- und Silberprobe 0,5 oder 0,25 g abgewogen. Güldisches Raffinatsilber wird direct in Salpetersäure gelöst; man verwendet hierzu 1 Probircentner.

Bleiprobe (S. 293). Eingewogen wird 1 Probircentner; die Beschickung besteht aus 2 bis $2^1/_2$ Probircentnern eines Gemenges von 100 Gew.-Thln. gereinigter Potasche und 20 Gew.-Thln. Roggenmehl, 20 bis 40 Probirpfund metallischem Eisen in Form starken Drahtes, 40 Pfund Borax, 6 Pfund Colophonium und einer Decke von 6 Probircentnern Kochsalz.

Kupferprobe (S. 259). 1 resp. $^1/_2$ Probircentner wird in einem mit Röthel angestrichenen Scherben mit 10 Probirpfund zugemischtem Holzkohlenpulver geröstet, alsdann zerrieben und nochmals geröstet. Hierauf wird in der Tute beschickt mit 1,3 Centner eines Gemenges von Potasche und Mehl (s. o.), 30 Pfund Colophonium, 60 Pfund Borax, 75 Pfund Antimonoxyd und 6,3 Centner Salz. Der erhaltene König wird auf dem Scherben mit Borax gar gemacht.

Die Kupferprobe auf trocknem Wege wird nur noch selten angewandt. In den meisten Fällen bedient man sich der schwedischen Probe (S. 270).

Kobalt- und Nickelprobe. Eingewogen wird 1 Centner Probirmehl, welches wie bei der Kupferprobe geröstet wird. Ueber die weitere Behandlung s. S. 355. Aus den Arsenmetallen berechnet man den Gehalt an Kobalt und Nickel; die weitere Trennung beider Metalle wird nicht vorgenommen. In der zum Verkaufe gelangenden Kobaltspeise bestimmt man den Gehalt an Kobalt und Nickel elektrolytisch (S. 366).

3) *Nasse Proben.* Zinkprobe. Die Blenden werden durch Titrirung mit Natriumsulfid auf den Zinkgehalt geprüft (S. 341); als Index benutzt man die Reaction der klaren Flüssigkeit über dem Zinksulfid auf Bleilösung. Enthält das Erz auch Kupfer in geringer Menge, so wird dieses colorimetrisch (S. 269) bestimmt und in Abzug gebracht. Blei wird vorher durch Abdampfen mit Schwefelsäure entfernt (S. 296). Zur Abscheidung des Arsens setzt man der Lösung (dieselbe wird durch Königswasser bewerkstelligt) Eisenchlorid zu.

Bei Substanzen, deren Kupfergehalt durch die schwedische Probe ermittelt wird, verwendet man zur Zinkbestimmung das nach Ausfällung des Kupfers erhaltene Filtrat; man kocht dasselbe mit Salpetersäure und scheidet das Eisenoxyd durch überschüssiges Ammonhydroxyd aus.

Schwedische Kupferprobe (S. 270). Arsenhaltige Kupfererze schmilzt man mit Potasche und Salpeter und untersucht den unlöslichen Rückstand auf Kupfer.

Elektrolytische Kupferprobe (S. 272). Dieselbe wird beim Einkaufe von Cementkupfer angewandt.

Bleiprobe. Sind die auf Blei zu untersuchenden Substanzen sehr kupferhaltig oder enthalten dieselben Antimon und Zinn, so wird das Blei entweder unmittelbar aus der Probe oder aus dem in der Tute erhaltenen Könige (S. 293) auf nassem Wege als Bleisulfat (S. 296) bestimmt.

Arsenprobe (S. 396).

Schwefelprobe. Die Erze, welche zur Fabrikation von Schwefelsäure tauglich sind, sowie auch die gerösteten Producte — zur Beurtheilung des Grades der Abröstung — werden auf Schwefel probirt (S. 301).

4) *Untersuchung der Verkaufsproducte.* Von den Goldbarren werden oben und unten Aushiebproben genommen und 0,25 g nach der Münzprobe probirt (S. 329).

Silber wird nach der Gay-Lussac'schen Methode (S. 315) bestimmt; die Volhard'sche Probe (S. 319) dient hierbei als Vorprobe.

Von den zum Verkaufe kommenden Weichbleien wird in jedem Monat oder in jedem Vierteljahr eine Probe nach Hampe's Verfahren (S. 303) auf Verunreinigungen untersucht.

VIII.

Anorganische Säuren, Alkalisalze und Chlorkalk.

(Rohstoffe und Erzeugnisse des Leblanc-Processes, der Salpeter-, Potaschen- u. s. w. Fabrikation.)

1) Englische Schwefelsäure.[1])

Uebersicht. Allgemeines. In den Fabriken von englischer Schwefelsäure unterliegen Rohstoff und Betrieb einer regelmässigen Beaufsichtigung und Ueberwachung. Das Erzeugniss prüft man nicht allgemein und fortlaufend, weil Rohstoff und Betrieb die erforderlichen Anhaltspunkte zu seiner Beurtheilung gewähren. Von den Abfallerzeugnissen werden mitunter die Kiesabbrände auf ihren Schwefelgehalt untersucht.

Rohstoff. *Schwefel.* Man prüft denselben auf Wasser- und namentlich auf Aschengehalt, der letztere pflegt 2 Proc. (oft $^1/_2$ Proc.) nicht zu übersteigen.

Kiese und sonstige schwefelhaltigen Rohstoffe. Diese unterliegen überall da, wo ihre Zusammensetzung und ihr Verhalten beim Rösten bekannt ist, meist nur einer Wasser- und einer Schwefelbestim-

---

[1]) Bei der Bearbeitung dieses Capitels wurde wesentlich Lunge's Handbuch der Sodaindustrie (Braunschweig 1879 u. 1880) zu Grunde gelegt. Herr Prof. Lunge (Zürich) hatte die Freundlichkeit, die Correcturbogen seines Werkes noch während des Druckes des letzteren für diesen Zweck zur Verfügung zu stellen, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt werden möge. Es sind daher in diesem Capitel, sowie auch in den späteren: Sulfat, Salzsäure, Soda und Chlorkalk, falls nicht anders bemerkt, Lunge's Ansichten und Urtheile zum Ausdruck gelangt. Da, wo es angezeigt schien, sind sowohl aus dem Werke von Lunge wie aus dem gleichfalls mehrfach benutzten von Cl. Winkler: Anleitung zur chemischen Untersuchung der Fabrikgase, die bezüglichen Darlegungen zum Theil wörtlich wiedergegeben. — Ausserdem ist Verf. auch Herrn Ingenieur Liebig (Letmathe) für gef. Beiträge sehr verpflichtet.

mung. Eine etwaige Kupferbestimmung wird darum nur selten vorgenommen, weil die Abbrände aus den Schwefelsäurefabriken in der Regel ohne Weiteres den Lieferanten zurückgegeben werden.

Nach Lunge wird in England nicht nur jede Schiffsladung, sondern jede aus dieser an verschiedene Fabrikanten abgegebene Menge für sich untersucht, indem in Gegenwart von Agenten des Verkäufers in der Fabrik während oder nach der Ablieferung ein grosses Durchschnittsmuster gezogen, gehörig zerkleinert, reducirt und in beiderseitig versiegelten Flaschen einem gewöhnlich schon im Ablieferungscontracte genannten Handelsanalytiker zugesandt wird, auf dessen Zeugniss hin man den Schwefelgehalt bis zu $\frac{1}{4}$ Proc. hinab bezahlt. Wenn z. B. ein Abschluss für Pyrit zu 6d „per Unit" gemacht wird, so bedeutet dies, dass für jedes bei der Analyse gefundene Procent Schwefel die Einheitssumme von 6d per t gezahlt wird; also z. B. bei $48\frac{1}{4}$ Proc. Schwefel: $48\frac{1}{4} \times 6\text{d} = 24\text{ sh } 1\frac{1}{2}\text{d}$ per t. Man rechnet allgemein die Tonne statt zu 20 zu 21 Centnern, d. h. man gestattet dem Käufer einen Gewichtsabzug von 5 Proc.

Ist die Zusammensetzung der Pyrite noch unbekannt, so wird eine vollständige Analyse erforderlich, denn wenn z. B. Calciumcarbonat zugegen ist, so bindet dieses beim Rösten eine entsprechende Menge Schwefelsäure; ist Calciumsulfat von vornherein vorhanden, so muss man die in diesem vorhandene Menge Schwefelsäure von der gefundenen Menge des Schwefels abrechnen. Wenn Blei oder Zink beim Aufschliessen in Lösung gegangen sind, so ist eine den Mengen dieser Metalle äquivalente von Schwefel in Abzug zu bringen, weil Blei- und Zinksulfat sich bei der Temperatur des Pyritofens fast gar nicht zersetzen. Häufig wird man auch auf Arsen, mitunter auch auf Kieselsäure prüfen müssen, weil bei hohem Gehalt daran „explosive" [1]) Eigenschaften des Pyrits zu befürchten sind und weil, falls der Pyrit Kupfer enthält, grössere Mengen von Kieselsäure den Werth der Abbrände verringern. Ein Gehalt an Silber und Gold beeinflusst den Handelswerth der Pyrite nicht. (Analysen von verschiedenen Schwefelkiessorten, s. Lunge, Sodaindustrie I, 90).

Bezüglich sonstiger Erze und Hüttenproducte, die zur Schwefeldioxyderzeugung in den Schwefelsäurefabriken verwandt werden (Zinkblende, Bleistein, Kupferstein u. s. w.), sei auf den metallurgischen Theil dieses Buches verwiesen.

Salpeter. In diesem ermittelt man meist nur die Menge der fremden Bestandtheile, nämlich der Feuchtigkeit, des unlöslichen Rückstandes, der Chloride und Sulfate (die letzteren sind selten vorhanden). Die Gesammtmenge aller fremden Bestandtheile, einschliesslich der Feuchtigkeit, bezeichnet man in England als „Refractionsgrade" (ein Chilisalpeter von $3\frac{1}{2}$ Proc. Refraction enthält $96\frac{1}{2}$ Proc. reines Natriumnitrat).

---

[1]) Einige Sorten der spanischen Kiese verknistern unter starker Verpuffung kurze Zeit nach dem Entzünden und geben dabei soviel feines Pulver, dass die Kilns sich in Kurzem verstopfen und verschlacken.

Salpetersäure. Diese wird, da sie fast immer in der Fabrik selbst dargestellt wird, selten untersucht, und dann meistens nur mit dem Aräometer; höchstens ermittelt man den Schwefelsäure- und den Chlorgehalt.

Betrieb. *Schwefelbrenner oder Kiesöfen.* Die aus den Schwefelbrennern oder Kiesöfen austretenden Gase. Man prüft dieselben auf ihren Gehalt an Schwefeldioxyd (meist achtmal innerhalb 24 Stunden), sie sollen bei Verwendung von Schwefel bis zu 11,23, beim Rösten von Kiesen bis zu 8,59 Raumprocent Schwefeldioxyd enthalten, auch der Sauerstoffgehalt wird häufig (zur Regelung des Zuges) ermittelt; er beträgt in guten Röstgasen 11 bis 13 Proc.

Gloverthurm. Die „denitrirte" Nitrose wird auf ihren Gehalt an Stickstoffsauerstoffverbindungen geprüft.

Bleikammern. In diesen wird die Schwefelsäurebildung durch Bestimmung der Concentration der Säure, durch Beobachtung der Farbe und des Geruchs des Gasgemisches, der Temperatur in den Kammern, oft auch durch Ermittelung des Gehaltes der Säure an schwefliger, salpetriger oder Salpetersäure u. s. w. verfolgt. Um den Kammern Proben von Säure, und zwar von eben gebildeter, entnehmen zu können („Tropfsäure"), sind (damit kein Gas austrete) schwanenhalsförmig gebogene Abtropfvorrichtungen an verschiedenen Stellen angebracht. Den Säurestand kann man durch ein, mit dem Innern der Kammer communicirendes, Glasrohr beobachten. Das mehrfach angegebene Verfahren, aus der im Maasscylinder innerhalb einer gewissen Zeit eingetropften Säure auf die Production zu schliessen, ist nur bedingungsweise zulässig, da dieselbe von den verschiedenartigsten Umständen abhängt. Die Farbe der Gase lässt sich durch in die Rohrverbindungen der Bleikammern oder in diese selbst (namentlich in die letzte) eingesetzte Glasscheiben oder mit Hülfe von in geeigneter Weise an den Kammerwandungen angebrachter Glasglocken, welche nach kurzem Lüften die Farbe zeigen, erkennen; sie soll gelb sein. — Mitunter bestimmt man auch die Stärke des in den Bleikammern herrschenden Zuges (am Ausgange der Gase aus den Kammern) mittelst Anemometer (s. w. u.). — Die Concentration der Säure wird durch Aräometer ermittelt, sie schwankt bei geordnetem Betriebe zwischen 50 und 53° Beaumé. Neuerdings wendet man vielfach zu diesem Zweck an Stelle der sehr verschieden graduirten Beaumé-spindeln die Densimeter (von Fleischer) an und ist, wie es scheint, allseitig damit zufrieden. — Der Gehalt der Kammersäure an Salpetergasen wird (mindestens einmal täglich) colorimetrisch mit Hülfe der bekannten Eisenvitriolreaction bestimmt. In manchen Fabriken sichert man durch festgesetzte (sehr umständliche und zeitraubende) Analysen einen ganz bestimmten Gehalt an Salpetersäure, bezw. Salpeter in dem Kammersysteme. — Um die Ausbeute an Säure zu ermitteln, muss man

bekanntlich die gewonnene Menge (welche sich aus dem Säurestande in der Kammer ermitteln lässt) mit dem specif. Gewicht multipliciren. Zweckmässig werden dabei die gefundenen Werthe auf eine Säure von bestimmter Concentration (60 oder 66° Baumé) reducirt („Normalsäure" nach Lunge). Um diese wichtige Ermittelung fortwährend rasch vornehmen zu können, empfiehlt Lunge die Anfertigung von Tabellen (für jede Bleikammer eine), in denen sich die Menge der Säure sofort aus ihrem Stande in der Bleikammer ablesen lässt. Um aus der so gefundenen Zahl und der mit der Beaumé-spindel ermittelten Stärke sofort die Menge von „Normalsäure" in Kilogrammen berechnen zu können, hat Lunge eine Tabelle entworfen, aus der man für den gefundenen Beaumé-

Grade Beaumé	Factor für Normalsäure von 60° Beaumé	Factor für Normalsäure von 66° Beaumé	Grade Beaumé	Factor für Normalsäure von 60° Beaumé	Factor für Normalsäure von 66° Beaumé
20	0,330	0,280	43	0,970	0,818
21	0,352	0,287	44	1,001	0,845
22	0,378	0,316	45	1,034	0,885
23	0,396	0,335	46	1,075	0,907
24	0,418	0,353	47	1,114	0,940
25	0,442	0,374	48	1,172	0,973
26	0,463	0,391	49	1,196	1,010
27	0,488	0,414	50	1,233	1,041
28	0,512	0,433	51	1,280	1,070
29	0,538	0,453	52	1,319	1,113
30	0,563	0,477	53	1,363	1,151
31	0,589	0,498	54	1,410	1,188
32	0,622	0,525	55	1,460	1,232
33	0,648	0,545	56	1,509	1,275
34	0,677	0,572	57	1,563	1,321
35	0,706	0,596	58	1,616	1,365
36	0,734	0,619	59	1,670	1,400
37	0,770	0,649	60	1,714	1,452
38	0,798	0,674	61	1,782	1,502
39	0,829	0,700	62	1,853	1,566
40	0,863	0,723	63	1,922	1,622
41	0,897	0,758	64	2,000	1,701
42	0,929	0,784	65	2,100	1,773

grad sofort den Factor ablesen kann, mit dem die Säuremenge (in Litern) zu multipliciren ist.

Beispiel: 24 350 l Säure von 49° Beaumé entsprechen 24 350 × 1,196 = 29 123 kg Normalsäure, d. h. Säure von 60° Beaumé.

Gay-Lussac-Thurm. Die aus den Kammern in den Gay-Lussac-Thurm eintretenden Gase verfolgt man, indem man ihre Farbe durch ein in das Ueberführungsrohr angebrachtes Fenster („Laterne") beobachtet, mitunter (selten) auch auf ihren Gehalt an Schwefeldioxyd und an Stickstoffsauerstoffverbindungen prüft.

Die den „Gay-Lussac" verlassenden Gase[1]). Auch in diesen wird der Gehalt an Sauerstoff (durchschittlich 6 Volumprocent nach Gerstenhöfer), mitunter auch der an Schwefeldioxyd, an salpetriger Säure (auf der Muldener Hütte (bei Freiberg) durchschnittlich 0,073 Volumproc.), bei fehlerhaftem Gange sogar an Stickoxyd, Stickoxydul und Untersalpetersäure bisweilen bestimmt. Vielfach ermittelt man in diesen Gasen auch die Stärke des Zuges (s. o.). — Die den Gay-Lussac-Thurm verlassende „Nitrose" erfährt eine fortlaufende Prüfung auf ihren Gehalt an Stickstoffsauerstoffverbindungen. Derselbe soll nie unter 1 Proc. und nicht über $2^1/_2$ Proc. N_2O_3 betragen.

Die erste Concentration (auf 60° Beaumé) wird mittelst Aräometer unmittelbar beaufsichtigt, die *zweite* (auf 66° Beaumé) mittelbar, nämlich durch die Stärke der abdestillirenden sog. „Trippelsäure". Diese muss für jeden Apparat festgestellt werden; sie ist auch abhängig von dem Gehalt der in den Apparat gelangenden Pfannensäure.

Cl. Winkler empfiehlt die Prüfung des zur *Reinigung der Schwefelsäure von Arsen* verwandten Schwefelwasserstoffs (s. Anleitung zur Untersuchung der Industriegase, Freiberg 1880, S. 335).

Erzeugniss. *Handelssäure.* Die Untersuchung dieser beschränkt sich meist auf die Ermittelung des Schwefelsäuregehaltes. Diese geschieht in der Regel aräometrisch, genauer acidimetrisch.

Kiesabbrände. Diese werden (wie die Kiese selbst) auf ihren Schwefelgehalt (derselbe soll nicht mehr als 4 Proc. betragen) untersucht.

Die Prüfung sonstiger Rohproducte (abgerösteter Kupferstein, Bleistein u. s. w.) siehe in dem metallurgischen Theile dieses Buches.

Rohstoff. Schwefel. *Wassergehalt.* Zur Bestimmung desselben wird eine Probe (etwa 10 g) fein zerrieben und längere Zeit auf einer Temperatur von 100° (im Wasserbade) gehalten.

Aschenbestimmung. Diese geschieht mit einer Probe von etwa 10 g im Porcellantiegel oder in einer Porcellanschale.

---

[1]) Nach Lunge werden in den besten Fabriken auf dem Continent von den Gasen überhaupt nur die Röstgase vor Eintritt in das Kammersystem und die Abzugsgase aus dem „Gay-Lussac" analytisch untersucht.

Pyrite (und andere schwefelhaltige Rohstoffe). *Feuchtigkeitsbestimmung.* Zu dieser werden nach Fresenius (Zeitschr. f. analyt. Chem. XVI, 335) etwa 25 g des nicht zerkleinerten Kieses auf einem Uhrglase von 6 bis 7 cm Durchmesser im Wasserbade 4 Stunden lang erhitzt. (Verlust bei Fresenius' Analysen 0,132 bis 0,136 Proc.)

Schwefelbestimmung. Uebersicht. Lunge hat am besten, sichersten und billigsten das „nasse" Aufschliessen mit Königswasser gefunden. Fresenius (Zeitschr. f. analyt. Chemie XIX, 53) fand, dass bei diesem Verfahren der Schwefelgehalt bis zu $1^1/_2$ Proc. zu niedrig und nicht übereinstimmend gefunden werden kann. Diese Ungenauigkeit ist nach Fresenius bedingt durch die Löslichkeit von Bariumsulfat in Eisenchloridlösung und durch den Umstand, dass das Bariumsulfat eisenhaltig fällt und daher vom Eisen schwer zu trennen ist [1]).

Fresenius empfiehlt die von ihm genau ausgearbeitete Salpeterschmelze (s. w. u.), die, wenngleich umständlicher als das Verfahren mit Königswasser und nur mit kleinen, $^1/_2$ g nicht übersteigenden Proben ausführbar, doch die genaueste Methode sein möchte und daher neben der von Lunge ausführlich beschrieben ist.

Von sonstigen Verfahrungsweisen seien genannt: die Benutzung von rother rauchender Salpetersäure (Fresenius) oder von Kaliumchlorat und Salzsäure oder Kaliumchlorat und Salpetersäure (1,36 specif. Gew.) an Stelle des Königswassers. Die bekannte Methode von Pelouze (Compt. rend. LIII, 685), nach welcher man den fein gepulverten Pyrit mit Kaliumchlorat, Kaliumnitrat, Natriumchlorid und einer genau gewogenen Menge Natriumcarbonat mengen und glühen, die Schmelze in Wasser lösen, die Lösung filtriren, den Niederschlag auswaschen und die nicht in Sulfat verwandelte Menge Natriumcarbonat auf alkalimetrischem Wege bestimmen soll, ist von vielen Chemikern als unbrauchbar erwiesen. — Kolb schlägt vor, das fein gepulverte Erz mit 5 g Soda und 50 g Kupferoxyd bei dunkler Rothgluth zusammen zu schmelzen, die geschmolzene Masse mit heissem Wasser zu behandeln, zu filtriren und im Filtrat die überschüssige Soda volumetrisch zu bestimmen. — In den Freiberger Fabriken mengt man nach Schwarzenberg 1 g feingeriebenen Kies mit 2 g wasserfreiem Natriumcarbonat und ebensoviel Salpeter, schmilzt das Gemenge in einem kleinen eisernen Schälchen in einem rothglühenden Muffelofen zusammen, löst es in heissem Wasser auf und filtrirt in ein Becherglas, in dem sich Salzsäure zur Sättigung des überschüssigen Natriumcarbonats befindet. Dann lässt man

[1]) Lunge giebt (Chem. Ztg. 1880, 83) die Löslichkeit des Bariumsulfates in sauren Eisenchloridlösungen zu, empfiehlt daher, das Bariumsulfat längere Zeit vor dem Filtriren absitzen zu lassen und nach dem Glühen zu reinigen. Eine Rothfärbung hat Lunge nicht beobachtet; er hält seine Methode auch noch jetzt für die dem Fabrikbetriebe entsprechendste, und glaubt, der von Fresenius gefundene Mehrgehalt rühre von Schwerspath und Bleiglanz (in dem untersuchten Kiese) her.

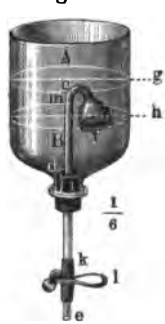
kurze Zeit sieden und bestimmt die Schwefelsäure durch titrirte Bariumchloridlösung. — Diese Methode, verändert durch das Verfahren der Titration der Schwefelsäure nach Wildenstein (vergl. Fresenius, quant. Analyse 1875, S. 395), wird von Liebig (Privatmittheilung) sehr empfohlen. Liebig hat sie mit Erfolg in mehreren Fabriken eingeführt, sie ist sehr leicht ausführbar; ein angelernter Knabe von 14 bis 15 Jahren kann nach kurzer Uebung täglich in 6 bis 8 Stunden Arbeitszeit 20 bis 24 Proben unter Anwendung von 2 bis 3 Titrirglocken (s. u.) mit einer Genauigkeit von $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc. ausführen. Auf der Fabrik Rhenania wurden zuweilen täglich 30 bis 40 Proben von Kiesabbränden, Rohkiesen, Rohblenden und Blendeabbränden nach dieser Methode gemacht. Auch dieses Verfahren ist daher (s. u.) ausführlich mitgetheilt. — Fahlberg und Iles (Ber. d. deutsch. chem. Ges. XI, 1187) empfehlen das Schwefelmetall mit Kaliumhydroxyd (mindestens 25 g auf 0,1 g Schwefel) in einem Silbertiegel zu schmelzen, die Masse auszulaugen, im Filtrat die niederen Oxydationsstufen des Schwefels mit Bromwasser zu oxydiren und die Schwefelsäure dann mit Bariumchlorid zu fällen. — Die sogenannte „mechanische Schwefelkiesprobe“ von Anthon (Dingl. Journ. CLXI, 115) ist selbst für ganz annähernde Bestimmungen zu roh und unzuverlässig. Man soll in einer Glasröhre den Unterschied zwischen dem Volum von 8 g zusammengerütteltem feinem Pulver von reinem Schwefelkies und von 8 g feinem Quarzpulver beobachten und das entsprechende Röhrenstück in 50 Theile theilen. In einem zu prüfenden Kieserz, von welchem man wieder 8 g in die Röhre bringt, soll dann der Schwefelgehalt bis auf 2 Proc. bestimmt werden können.

Ausführung der Analysen. *Fresenius' Verfahren* (Salpeterschmelze). Behufs Probenahme wird eine grössere Menge Pyrit zerstossen und durch ein Blechsieb mit 3 mm weiten Oeffnungen getrieben. $^1/_4$ des hierbei gewonnenen, gröberen Pulvers mischt man sehr gut und zerkleinert es weiter, so dass es nun durch 0,6 mm weite Sieböffnungen getrieben werden kann. 15 g des hierbei erhaltenen, gut gemischten Pulvers zerreibt man ganz fein im Achatmörser und entwässert sie durch vierstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade. 0,5 g davon werden mit 10 g einer Mischung aus 2 Thln. trockenem Natriumcarbonat und 1 Thl. Kaliumnitrat (beide natürlich schwefelsäurefrei) in einem geräumigen Platintiegel mittelst Glasstab gemischt, mit einer Schicht der obigen Mischung (Natriumcarbonat und Kaliumnitrat) bedeckt und über einer Berzeliuslampe (Leuchtgas kann Schwefel in die Schmelze führen) einige Zeit lang geschmolzen. Man laugt die Schmelze mit Wasser aus, leitet, um die in die alkalische Lösung etwa übergegangene kleine Menge Bleioxyd zu fällen, so lange Kohlendioxyd ein, bis das Aetzalkali in Carbonat übergeführt ist, giesst die Lösung durch ein Filter ab, kocht den Rückstand mit einer Lösung von Natriumcarbonat, filtrirt und wäscht mit siedendem Wasser, welchem man etwas Natriumcarbonat zusetzt, aus, bis

im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist. Filtrat und Waschwasser, welche am besten in einer Kochflasche aufgefangen werden, säuert man mit reiner Salzsäure an, erwärmt bis die Kohlensäure entwichen ist, befreit die Flüssigkeit durch wiederholtes Abdampfen mit reiner Salzsäure in einer Porcellanschale von der Salpetersäure, befeuchtet den Rückstand mit 2 ccm verdünnter Salzsäure, fügt Wasser hinzu, erhitzt, filtrirt, fällt die Lösung mit Bariumchlorid (in mässigem Ueberschuss) und verfährt in bekannter Weise weiter. Da das so erhaltene Bariumsulfat häufig noch nicht ganz rein ist, so erhitzt man es wiederholt mit verdünnter Salzsäure (im Platintiegel), verdünnt, giesst die Flüssigkeiten durch ein kleines Filterchen ab, verdampft sie unter Zusatz von einigen Tropfen Bariumchlorid im Wasserbade fast zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, filtrirt durch das kleine Filterchen ab, wäscht aus, verbrennt das Filterchen in der Platinspirale über dem Platintiegel, in welchem die Hauptmenge des mittlerweile getrockneten Bariumsulfates enthalten ist, glüht und wägt. (Das so erhaltene Gewicht weicht in der Regel nur um einige Milligramme von dem erst erhaltenen ab.)

Wildenstein's Verfahren nach M. Liebig (Privatmittheilung). Man schmilzt die Kiesprobe, 0,5 bis 1 g, im eisernen Schälchen mit Soda und Salpeter (nach der Methode von Fresenius). Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die angesäuerte erhitzte Lösung füllt man darauf in eine kleine Luftpumpenglocke von etwa 1 l Inhalt, welche ein Filterglockenrohr enthält, Fig. 86, und titrirt dann mit $^5/_8$ Normal-Bariumchloridlösung. Bei Anwendung von 1 g Kies entspricht 1 ccm der Bariumchloridlösung 0,1 Proc. Schwefel. Wenige Tropfen (0,1 bis 0,2 ccm) geben in der aus dem Filterglockenrohr in ein Reagenzglas abgezogenen Probe schon eine deutliche Reaction [1]). Bei Ueberschreitung der Grenze werden ein oder entsprechend mehr Cubikcentimeter einer äquivalenten Schwefelsäurelösung zugegeben, worauf man von Neuem mit Bariumchlorid weiter titrirt. Die zugesetzten Cubikcentimeter Schwefelsäure werden natürlich von der verbrauchten Menge von Bariumchloridlösung in Abzug gebracht.

Fig. 86.



Lunge's Verfahren mit Königswasser. Lunge beschreibt dasselbe folgendermaassen: Das höchst fein gepulverte und gebeutelte Mineral [2]) wird in einem bedeckten geräumigen Becherglase oder in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit etwa 50 Thln. Königswasser (1 Thl.

[1]) Dieselbe ist besonders bei Anwendung eines Spiegels als Unterlage sehr leicht zu erkennen.

[2]) Das Pulvern sollte zunächst im Stahlmörser oder durch Zerschlagen mit dem Hammer in Papier, dann in einer Achatschale, nicht in einem Porcellan- oder Steingutmörser, wie vielfach in England, ausgeführt werden.]

rauchende Salzsäure und 3 bis 4 Thle. Salpetersäure von 1,36 bis 1,4 specif. Gew.) übergossen, und, wenn nicht sofort eine Reaction eintritt, auf dem Wasserbade langsam erwärmt, bis eine solche lebhaft beginnt, worauf man sofort das Becherglas vom Wasserbade entfernen muss; erst wenn die Reaction wieder sehr schwach geworden ist, stellt man das Glas von Neuem auf das Wasserbad, meist ist nach höchstens 10 Minuten die Aufschliessung vollendet. Die unangenehme Erscheinung der Abscheidung von Schwefel tritt höchst selten ein. Im Ausschliessungsrückstande können neben Kieselsäure und Silicaten etwas Blei- oder Bariumsulfat vorhanden sein. Der Schwefelgehalt dieser Verbindungen hat für die Fabrikanten keinen Werth; er wird daher nicht mitbestimmt. Bleisulfat ist in concentrirten Säuren ziemlich löslich und kann daher theilweise in Lösung gegangen sein, wird aber durch die spätere Behandlung grösstentheils abgeschieden. Aus der Lösung muss man, weil bekanntlich die Bestimmung der Schwefelsäure durch Bariumchlorid bei Gegenwart von Salpetersäure oder deren Salzen erheblich zu hohe Resultate liefert, zunächst die Gesammtmenge der vorhandenen Salpetersäure entfernen. Man dampft mit einem Ueberschuss von Salzsäure (zuletzt im Wasserbade) zur Trockne (dabei wird zugleich die etwa gelöste Kieselsäure unlöslich gemacht), übergiesst die eingetrocknete Masse mit ein wenig sehr starker Salzsäure, um zu sehen, ob beim schwachen Erwärmen jetzt keine gelben Dämpfe und kein Geruch nach Stickstoffsauerstoffverbindungen entstehen, verdünnt dann mit heissem Wasser und filtrirt. Man darf dabei nicht zu viel Salzsäure anwenden, weil das Bariumsulfat in concentrirten Säuren in der Hitze nicht ganz unlöslich ist; andererseits muss genug Säure vorhanden sein, um sämmtliche Eisensalze aufzulösen. Die klare Lösung wird siedend mit einer heissen Lösung von Bariumchlorid versetzt und zwar am besten, um einen zu grossen Ueberschuss zu vermeiden, mit einer abgemessenen Menge einer concentrirten Lösung von bekanntem Gehalte, welche jedenfalls mehr als genügt, um alle vorhandene Schwefelsäure zu fällen. Wird in der beschriebenen Weise verfahren, so setzt sich das Bariumsulfat immer in wenigen Secunden vollständig und klar ab, es geht nichts durch das Filter und auch eine nachträgliche Trübung des Filtrats tritt nie ein. Man kann daher, was die Arbeit ausserordentlich beschleunigt und namentlich in Fabriken von Wichtigkeit ist, die fast siedend heisse Flüssigkeit, wenige Minuten nach dem Fällen, auf das Filter bringen. Die klare Lösung wird, so weit irgend möglich, von dem dichten körnigen Niederschlage abgegossen; man übergiesst letzteren mit siedendem Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, kocht einen Augenblick auf, und kann nach zwei Minuten wieder decantiren. Dies wird, jedoch ohne weiteren Zusatz von Salzsäure, noch zwei- oder dreimal wiederholt, man spült dann den Niederschlag auf das Filter. Schon nach ganz kurzem Auswaschen ist das Filtrat völlig neutral und frei von aufgelösten Stoffen. Man trocknet nun das Filter, verbrennt dasselbe nach Absonderung des Niederschlages, am besten gleich im

seitlich geneigten Platintiegel selbst, giebt den Niederschlag hinzu, glüht (nicht zu heftig) und berechnet für je 100 Theile des gefundenen Bariumsulfats 13,734 Schwefel. Das geglühte Bariumsulfat soll nicht zusammengebacken sein, beim Befeuchten nicht alkalisch reagiren, und nach dem Erwärmen mit etwas verdünnter Salzsäure kein Barium an diese abgeben. Zuweilen kommt es, selbst wenn die Lösung vor der Fällung ziemlich stark sauer war, vor, dass der Niederschlag durch mitgerissenes Eisenoxyd oder basisches Ferrisulfat, welches sich auch durch Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht aus ihm entfernen lässt, gelblich gefärbt ist. Höchst selten wird die schliesslich davon im Bariumsulfat zurückbleibende Menge mehr als einen kleinen Bruchtheil eines Procentes ausmachen und kann daher für technische Zwecke vernachlässigt werden. Wenn man aber absolut genau arbeiten will, so muss man das Bariumsulfat nach dem Glühen mit mässig starker Salzsäure digeriren, waschen, trocknen und wieder glühen (s. übrigens S. 410), oder mit Natriumcarbonat schmelzen, die Schmelze mit heissem Wasser ausziehen, ansäuern und nochmals fällen. Wenn man, wie eben beschrieben, also mit ganz siedenden Lösungen arbeitet, mit heissem Bariumchlorid fällt, sofort decantirt, immer wieder aufkocht, decantirt u. s. f., so dauert die ganze Arbeit selbst bei grösseren Mengen (2 bis 3 g) Niederschlag nur wenig länger, bei kleinen Mengen oft kürzere Zeit als die Maassanalyse.

Salpeter [1]). Etwa 10 g einer Probe werden zur Wasserbestimmung in einer tarirten Porcellanschale getrocknet und zurückgewogen, darauf in Wasser gelöst, von etwa ungelöst Bleibendem durch Filtration getrennt und auf ein bestimmtes Volum, z. B. 200 ccm, gebracht. Den Filtrirrückstand trocknet, glüht und wägt man (unlöslicher Rückstand). Ein Theil der Lösung, z. B. 20 ccm, wird mit Silbernitrat (und Kaliumpyrochromat als Indicator) titrirt (Chloride). In einem weiteren Theile bestimmt man mit Bariumchlorid die Sulfate. Soll auch der Gehalt an Salpetersäure direct bestimmt werden, so verfährt man wie S. 424 ff. beschrieben.

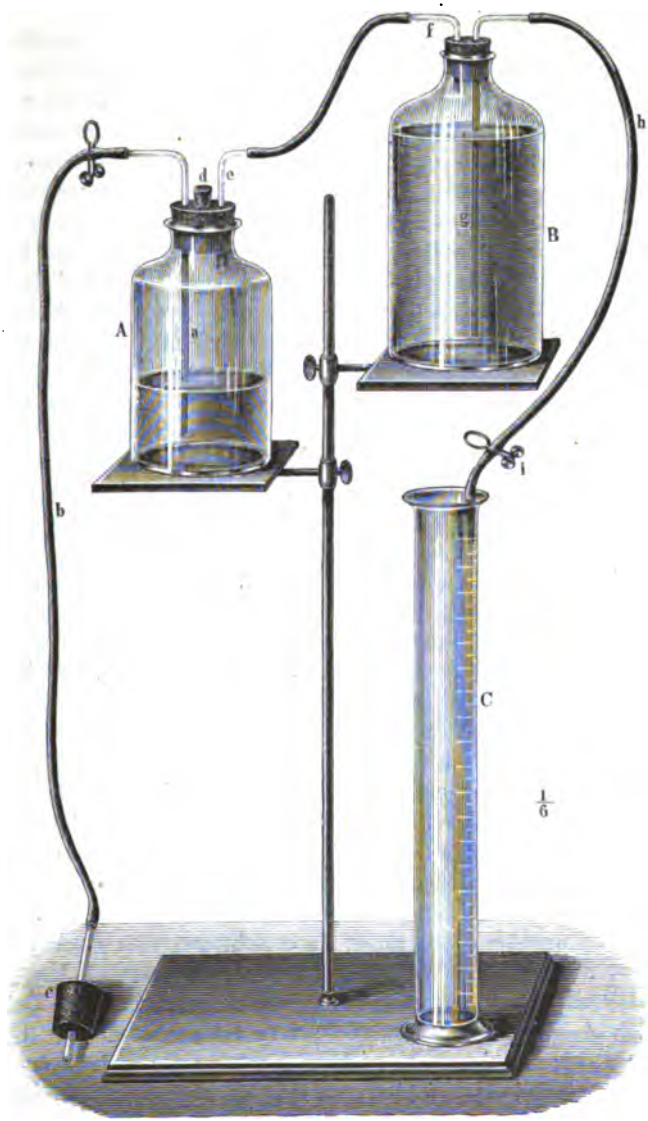
Salpetersäure s. S. 444 ff.

Betrieb. Schwefelbrenner, Kiesöfen. *Gehalt der Röstgase an Schwefeldioxyd.* Die Bestimmung desselben geschieht allgemein nach der sogenannten Reich'schen Methode. Das Verfahren beruht darauf, dass Jod durch Schwefeldioxyd und Wasser in Jodwasserstoffsäure übergeführt wird [$2J + SO_2 + 2H_2O = 2JH + SO_2(OH)_2$], und dass sich das Ende dieser Reaction leicht durch die Bildung von Jodstärke erkennen lässt. Der ursprünglich von Reich angegebene Apparat ist fast überall durch einen billigeren, besseren und dauerhafteren ersetzt (Fig. 87), welchen Lunge folgendermaassen beschreibt: *A* ist eine weit-

[1]) S. auch Cap. Salpeter und Cap. Handelsdünger.

halsige Flasche von etwa 1 l Inhalt [1]), mit dreifach durchbohrtem Kautschukpfropfen. Durch die eine Bohrung geht das Glasrohr *a*, das vermittelst

Fig. 87.



[1]) Cl. Winkler empfiehlt an Stelle dieser Flasche einen kleinen Absorptionscylinder zu verwenden, da in einem solchen der Verlauf der Reaction schärfer zu beobachten sei.

des Kautschukschlauches *b* zur Verbindung mit der Gasquelle dient. In irgend eine passende Stelle des Gasrohres ist nämlich ein Loch gebohrt, in welches der Kautschukpfropf *c* genau passt. Die zweite etwas weitere Durchbohrung ist mit dem kleinen Pfropf *d* verschlossen. Durch die dritte Bohrung geht das Knierohr *e*, welches mit dem entsprechenden Rohre *f* der etwa 2 bis 3 l haltenden Flasche *B* in Verbindung steht. Die letztere dient als Aspirator, indem das bis zu ihrem Boden reichende Glasrohr *g* sich in einen Kautschukschlauch *h* fortsetzt, der unten durch den Quetschhahn *i* abgeschlossen ist, und einmal gefüllt als Heber dient. Der Messcylinder *C* ist am bequemsten ein 250-Cubikcentimeter-Cylinder.

Soll der Apparat benutzt werden, so setzt man den Kork *c* in das vorhin erwähnte Loch des Rohres, durch welches das auf seinen Schwefeldioxydgehalt zu untersuchende Gas hindurchströmt. *A* wird alsdann durch den Pfropf bis etwa zur Hälfte mit Wasser und darauf mit etwas Stärkelösung beschickt, *B* füllt man mit Wasser fast an. Darauf wird von der nach Mohr's Vorschrift bereiteten Jodlösung, die in 1 l 1,27 *g* in Jodkalium gelöstes Jod enthält, dem Wasser in *A* so lange zugesetzt, bis sich das Wasser (in Folge des Stärkegehaltes) intensiv blau färbt [1]). Nachdem man alle Oeffnungen gut verschlossen, auch den Quetschhahn am Kautschukrohr *b* so, dass keine Luft durch denselben nach *A* eindringen kann, öffnet man zur Prüfung darauf, ob der Apparat dicht, den Hahn *i*; es darf nur kurze Zeit lang Wasser ausfliessen. Jetzt schliesst man den Hahn *i*, öffnet *b* und darauf *i* so weit, dass das Wasser nur langsam ausfliesst und das Gasgemenge, welches untersucht werden soll, in einzelnen Blasen durch *a* eintritt und durch das gefärbte Wasser emporsteigt. Sobald die Entfärbung eintritt, verschliesst man den Hahn *i*. Durch diese vorläufige Operation erreicht man eine Füllung der Zuleitungsröhren (*b* und *a*) mit dem zu untersuchenden Gase. Man giesst nun durch *d* ein gemessenes Volumen (*n* ccm) Jodlösung in das Gefäss *A*, wodurch selbstverständlich wieder eine blaue Färbung eintritt, setzt *d* wieder ein, öffnet vorsichtig *i* und lässt so viel Wasser ausfliessen, bis die Flüssigkeit in die Röhre *a*, die daselbst beim Oeffnen von *b* wieder zum Niveau der äusseren gestiegen war, bis ans Ende der Röhre herabgedrückt wird, um zunächst das in *A* enthaltene Gas wieder bis zu dem Grade zu verdünnen, bei dem man nachher beobachtet; dann schliesst man schnell *i*, giesst alles bisher ausgelaufene Wasser weg und stellt das leere Messgefäss *C* unter. Hierauf öffnet man mit der rechten Hand *i*, in Folge dessen das Gas durch *A* hindurchgesogen wird; man schwenkt mit der linken so lange *a* um, bis die hindurchstreichenden Blasen die Entfärbung bewirkt haben. Dann wird Hahn *i* (den man in der rechten Hand behält) geschlossen und das Volumen des ausgelaufenen Wassers in dem Messcylinder abgelesen (*m* ccm). Will man einen ferneren, neuen Versuch machen, so

[1]) Cl. Winkler empfiehlt den Zusatz von etwas Ammoncarbonat oder Mononatriumcarbonat (saures kohlensaures Natrium). Dadurch wird zugleich der Möglichkeit vorgebeugt, dass Schwefeldioxyd unabsorbirt entweicht.

kann man ohne weitere Aenderung eine Menge frischer Jodlösung einfüllen und sogleich wieder beginnen. Nach einiger Zeit ist der Gehalt an Jodwasserstoffsäure in *A* so gross geworden, dass diese sich freiwillig zersetzt und Jod frei wird, dann muss man mit frischem Wasser, dem etwas Stärke zugesetzt ist, füllen. Die *n* Cubikcentimeter Jodlösung zeigen durch ihre Entfärbung $n \times 0{,}00032$ g Schwefeldioxyd an. Diese haben bei 760 mm Druck und 0° Temperatur ein Volumen von $0{,}114\,n$ Cubikcentimeter. Da das ausgelaufene Wasser, also auch das durch *A* gesaugte Gas, *m* Cubikcentimeter beträgt, so war das Volumen des durchgesaugten Gasgemenges vor der Absorption des darin enthaltenen Schwefeldioxyds $m + 0{,}114\,n$ Cubikcentimeter und der Gehalt dieses Gasgemenges an Schwefeldioxyd ohne Correction von Barometer- und Thermometerstand (die in den allermeisten Fällen nicht erforderlich ist): $\frac{100 \cdot 0{,}1114 \cdot n}{m + 0{,}1114 \cdot n}$ oder $\frac{11{,}14 \cdot n}{m + 0{,}1114 \cdot n}$ Volumprocente. Ist der Gehalt des Gasgemenges an Schwefeldioxyd sehr gering, wie dies meist der Fall, also *m* sehr gross im Verhältniss zu *n*, so kann man auch $\frac{11{,}14 \cdot n}{m}$ setzen. Wenn man ein- für allemal von einer Zehntelnormaljodlösung (= 12,7 g pro Liter) je 10 ccm in die Flasche *A* gegeben hat (also *n* immer = 10 ist), so wird diese Menge nach der eben entwickelten Formel = 11,14 ccm Schwefeldioxyd bei 0° und 760 mm entsprechen und man braucht nur diese Zahl mit 100 zu multipliciren und durch die Zahl der in dem Messcylinder *C* angesammelten Cubikcentimeter Wasser (*m*) + 11,14 (oder abgerundet 11) zu dividiren, um den Procentgehalt des Gases an Schwefeldioxyd zu finden. Folgende Tabelle erspart die Rechnung. Bei Anwendung von 10 ccm einer $^1/_{10}$ Normaljodlösung (= 0,127 J = 0,032 SO_2) wird angezeigt durch die folgende Anzahl Cubikcentimeter Wasser im Messcylinder:

Ausgeflossenes Wasser, cbcm.	Gehalt des Gases an Volumproc. SO_2
82	12
86	11,5
90	11
95	10,5
100	10
106	9,5
113	9
120	8,5
128	8
138	7,5
148	7
160	6,5
175	6
192	5,5
212	5

M. Liebig (Privatmittheilung) wendet (zur Erleichterung für den beaufsichtigenden Gehülfen und damit zum Ausschluss von Fehlerquellen) eine Jodlösung von 11,4 g Jod im Liter an ($11{,}14 : 12{,}7 = 10{,}0 : x$; $x = 11{,}4$), wonach mit der Anzahl Cubikcentimeter Wasser (bei Anwendung von 10 ccm Jodlösung) + 10 ccm (für absorbirtes SO_2) in 1000 zu theilen ist, um die Raumprocente SO_2 zu finden. Durch diese einfache Rechnung wird die Tabelle überflüssig.

Das Reich'sche Verfahren hat zur Voraussetzung, dass das zu prüfende Gas nicht zu viel Stickstoffsäuren enthalte, es lässt sich daher nicht zur Untersuchung der Austrittsgase aus dem Kammersystem verwenden, die durch das Schwefeldioxyd gebildete Jodwasserstoffsäure würde immer wieder oxydirt und daher Jod bezw. Jodstärke zurückgebildet werden. Ein kleiner Gehalt des Gases an Stickstoffsäuren nimmt der Methode jedoch nicht die Brauchbarkeit; man darf sogar das zu untersuchende Gas einem Punkte entnehmen, wo es schon mit Salpetergasen gemischt ist. Im gewöhnlichen Betriebe sind auf 100 Thle. Schwefeldioxyd nur 1,85 Salpetersäure oder deren Aequivalent als salpetrige Säure oder Untersalpetersäure in den Gasen vor ihrem Eintritt in die Bleikammern vorhanden. Bekanntlich wirkt in so verdünnten wässerigen Lösungen, wie sie bei der Reich'schen Probe in Betracht kommen, Salpetersäure fast gar nicht oxydirend auf Schwefeldioxyd ein, mehr schon salpetrige und Untersalpetersäure, wenn aber auch nur Untersalpetersäure entstände, so könnte dadurch höchstens ihr Aequivalent an Schwefeldioxyd oxydirt werden [$NO_2 + H_2O + SO_2 = SO_2(OH)_2 + NO$; $46\,NO_2$ oxydiren also $64\,SO_2$, oder $1{,}35\,NO_2$ (das Aequivalent von 1,85 NHO_3) nur 1,88 SO_2]; im schlimmsten (in der Praxis aber nie vorkommenden) Falle können demnach von je 100 Thln. Schwefeldioxyd 1,88 Thle. durch die mitgerissenen Stickstoffsäuren, statt durch das Jod, oxydirt werden. Selbst dieser, nur unter den ungünstigsten Verhältnissen mögliche, Fehler würde z. B. bei 10 Volumprocenten nur 0,188 zu wenig ergeben. Bei salpetriger Säure würde der Betrag des Fehlers nur die Hälfte betragen.

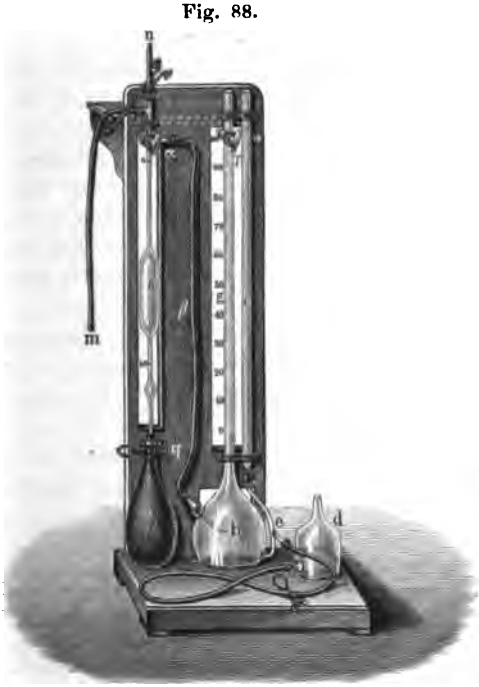
Gehalt der Röstgase an Sauerstoff[1]). Uebersicht. Den Sauerstoffgehalt ermittelt man in der Regel in einer entnommenen Gasprobe durch Absorption mit Kaliumpyrogallat. Der diesem Verfahren von Calvert gemachte Vorwurf, dass bei der Einwirkung von Kaliumpyrogallat auf Sauerstoff Kohlenoxyd entstehe, also dieses Reagens kein zuverlässiges sei, trifft für die hier in Frage kommenden Untersuchungen nicht zu, da Poleck gefunden hat (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1869, S. 451), dass die Kohlenoxydbildung bei Gasgemischen bis zu 20 Volumprocenten Sauerstoff, wie sie im Schwefelsäurebetrieb nie vorkommen, nicht eintritt. Früher (in neuerer Zeit von Lindemann vorgeschlagen) wurde auch Phosphor zur Absorption benutzt. Der Vorzug, welchen man ihm

[1]) Meist nur in den aus dem „Gay-Lussac" tretenden Gasen bestimmt.

vor dem Kaliumpyrogallat gegeben hat, dass er Schwefeldioxyd und Nitroverbindungen nicht (wie jene) absorbire, kommt nicht in Betracht, da die bei Verwendung von Kaliumpyrogallat verursachten Fehler so klein sind, dass sie im Betriebe nicht berücksichtigt zu werden brauchen (Bode). Auch Eisenhydroxyd und Kupferammoniumchlorid sind in Vorschlag gebracht worden; das erstere ist zu umständlich im Betriebe, das letztere dient bei Benutzung des von Aron u. a. verbesserten Orsat'schen Apparates, den man, wiewohl er kostspielig ist und nicht ganz genau arbeitet, der bequemen Handhabung wegen wohl in Schwefelsäurefabriken benutzt (von Rohrbeck, Luhme und Co. in Berlin, zu beziehen). Ihm vorzuziehen ist vermöge der leichteren Handhabung, genaueren Arbeit und grösseren Billigkeit die Winkler'sche Gasbürette. Lunge empfiehlt, man solle nicht einzelne Proben der austretenden Kammergase nehmen, sondern während eines längeren Zeitraumes, z. B. innerhalb 24 Stunden, ein grösseres Quantum des Gases, vielleicht 50 l, durch einen grossen Aspirator absaugen und hierauf den Untersuchungsapparat mit einer Durchschnittsprobe aus dem Aspirator füllen.

Bestimmung mittelst Kaliumpyrogallat (pyrogallussaurem Kalium). Am besten bedient man sich für diesen Zweck eines von Max Liebig construirten Apparates (von Geissler [Bonn] zu beziehen), welcher eine ausserordentlich rasche Bestimmung (drei Minuten) erlaubt.

Fig. 88.



Der Apparat, Fig. 88, besteht aus drei Haupttheilen, 1) einer Pipette (*a*), welche zum Einsaugen und Abmessen des zu analysirenden Gases dient, 2) einem zu einer graduirten Röhre erweiterten Gefässe (*b* und *g*), in welchem der Sauerstoff durch Kaliumpyrogallat absorbirt wird, und 3) einer Röhre (*c*) mit einer dazu gehörigen Flasche (*d*), welche als Druckregulator für ein in *b* eingeschlossenes Gas dienen. Die Pipette *a* fasst zwischen den Theilpunkten 0 und 50 50 ccm. An ihrem unteren Ende ist ein Kautschukschlauch befestigt, der bis auf den Boden

des darüber gezogenen Kautschukbeutels hinabreicht. Dieser ist mit Wasser als Sperrflüssigkeit gefüllt. Indem man ihn zusammendrückt, kann man die Pipette mit Wasser füllen und durch Nachlassen des Druckes entleeren. Der Quetschhahn *q* verschliesst das in den Beutel hinabreichende Kautschukröhrchen. Durch den Dreiweghahn α und die oberhalb desselben angebrachte Messingklemme am oberen Ende der Pipette (*a*) kann man *a* mit dem Kautschukrohr β und beide mit der äusseren Luft und dem Raume, dem man das zu analysirende Gas entnimmt, in Verbindung setzen. Die Röhre *g* ist von unten nach oben in $^1/_{10}$ ccm getheilt und zwar so, dass die Marke 100 (= 50 ccm) unmittelbar am Hahne γ liegt. Diese Eintheilung gestattet, die absorbirten Cubikcentimeter Sauerstoff direct als Volumprocente abzulesen. Am Gefässe *b* ist ein Tubus zur Aufnahme der Röhre β und ein zweiter für das T-förmige Rohr *e*. Das Niveau in der Flasche *d* darf, wenn *c* vollständig abgelaufen ist, nicht höher stehen als der Ansatzpunkt des T-Rohres liegt. Um dieses zu ermöglichen, ist die Flasche etwa 3 cm tief in das Holzgestell eingelassen.

Beim Gebrauch des Apparates füllt man *g* (und *b*) bis genau zum Hahne γ und *c* bis zum Rande mit einer concentrirten Lösung von 20 *g* Kaliumhydroxyd und 10 *g* Pyrogallussäure. Diese Füllung genügt für eine grössere Anzahl von Analysen. Das Röhrchen β muss bis zum Hahne α gefüllt sein, *d* darf dann nur noch wenig Flüssigkeit enthalten. Man öffnet nun den Quetschhahn am Gummirohr, welches *e* mit *d* verbindet. Es entleeren sich dann die Röhre *c* und *e* bis zum Ansatzpunkt. Unterdessen verbindet man *a*, welches mit Wasser gefüllt ist, mit dem Rohre *m* und dadurch mit dem Raume, aus welchem man das zu analysirende Gas auffangen will. Nach dem Lüften des Quetschhahnes *q* füllt sich die Röhre *a*, indem das Sperrwasser in den Kautschukbeutel zurücktritt, mit dem Gase an. Durch wiederholtes Aufdrücken unter jedesmaligem Abschluss von *m* und Ablassen des Wassers entfernt man die atmosphärische Luft aus dem Zuleitungsrohre. Schliesslich wird das Wasser in *a* bis unter die in der Zeichnung sichtbare Kugel abgelassen und β durch den Dreiweghahn α mit dem das Gas enthaltenden Raume verbunden und so ebenfalls bis zur Spitze in der Flasche *b* mit dem Gase angefüllt. Dabei ist die Pipette *a* durch den Hahn α geschlossen. Man drückt durch Zusammenpressen des Kautschukbeutels die Sperrflüssigkeit genau bis zur Marke 50 in die Höhe, wodurch das Gas in *a* verdichtet wird. Sobald das Röhrchen β vollständig abgelaufen ist, verbindet man zur Ausgleichung des inneren und äusseren Luftdruckes *a* vermittelst α durch *n* mit der äusseren Luft. *m* ist durch die Klemme selbstthätig verschlossen. Nachdem schliesslich die Verbindung zwischen *a* und β hergestellt ist, drückt man das in *a* enthaltene Gas durch die Absorptionsflüssigkeit hindurch in die graduirte Röhre *g*, wobei der Sauerstoff vollständig absorbirt wird. Sobald die Sperrflüssigkeit in *a* die obere Marke (0) erreicht hat, wird der Quetschhahn *q* geschlossen. Ein der nach *g* tretenden Gasmenge entsprechendes Flüssig-

keitsquantum fliesst durch das T-Rohr *e* nach *d*. Man beseitigt darauf den bei dem Durchstreichen der Gasblasen entstandenen Schaum, welcher ein genaues Ablesen verhindert, durch Einbringen von etwas Wasser, welches man in den Rohraufsatz über den Hahn γ giesst und durch vorsichtiges Lüften des letzteren an den Wandungen herabfliessen lässt. Man hebt jetzt *d* so hoch, dass die Flüssigkeit in *c* so hoch steht als in *g*, schliesst den Quetschhahn und liest ab. Um einen neuen Versuch zu beginnen, hat man nur nöthig, den Quetschhahn γ zu öffnen und durch Heben von *d* (resp. durch Aufsetzen von *d* auf das an der Rückwand des Stativs angesetzte Brettchen) *g* und *c* und durch Verbindung von β mit der äusseren Luft auch dieses mit der Absorptionsflüssigkeit anzufüllen und dann wie oben zu verfahren. — Ob das Kaliumpyrogallat noch genügend Sauerstoff absorbirt, kann man leicht durch Bestimmung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft mittelst des Apparates finden. — Der Kautschukbeutel kann auch durch eine Flasche wie *d* ersetzt werden, doch ist die Arbeit mit dem Beutel sicherer und bequemer. Leider wird letzterer mit der Zeit hart und unbrauchbar.

Bestimmung mittelst Phosphor (Lindemann). Nach Cl. Winkler's Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase ist in ähnlicher Weise wie beim Orsat'schen Apparat eine Messröhre mit einem Absorptionsgefässe, welches mit dünnen Phosphorstangen und im Uebrigen mit Wasser gefüllt wird, verbunden; man bringt ein gemessenes Volumen des zu untersuchenden Gases in der Messröhre zur Absperrung und führt es sodann in das Phosphorgefäss über, dessen Wasserfüllung vorher genau auf die Marke eingestellt worden ist. Der Eintritt der Oxydation giebt sich sofort durch die Entstehung weisser Nebel und, wenn man im Dunklen arbeitet, durch ein lebhaftes Phosphoresciren kund, mit dessen Aufhören auch die Absorption, welche überhaupt nur Minuten dauert, beendet ist. Man lässt sodann den verbliebenen Gasrest in die Messröhre zurücktreten und ermittelt die Volumabnahme, welche dem Sauerstoffgehalt des Gases entspricht. Die Nebel von phosphoriger Säure, welche das Gas trüben, sind vollkommen einflusslos auf das Resultat. Selbstverständlich kann man sich auch zur Ausführung von Sauerstoffbestimmungen nach dieser Methode gleich eines Orsat'schen Apparates bedienen, dessen eines Absorptionsgefäss man dann, statt mit Pyrogallussäure, mit Phosphor und Wasser füllt.

Gloverthurm. *Denitrirte Nitrose* s. S. 424 ff.

Bleikammern. *Gehalt der Boden- und Tropfsäure an Salpetergasen.* Lunge verfährt folgendermaassen: Von acht in einem Gestell befindlichen Reagenscylindern von 13 cm Höhe sind dem Augenmaasse nach oder bis zu einer eingeritzten Marke je ein Cylinder mit der Bodensäure und einer mit der Tropfsäure aller Kammern in regelmässiger Reihenfolge bis zu einer Höhe von 10 cm gefüllt. Zugleich wird die Stärke aller acht Säureproben mit dem Aräometer er-

mittelt und unter die einzelnen Gläser an den Fuss des Gestelles geschrieben. Die Proben werden dann in der Weise geprüft, dass man auf jedes einzelne Glas vorsichtig, etwa 1 cm hoch, eine concentrirte Lösung von Ferrisulfat giesst (dieselbe braucht nicht eisenoxydfrei zu sein). Durch blosses Anblicken der dabei entstehenden Farben, in ihrer Aufeinanderfolge von Kammer zu Kammer, sowohl für die Kammer- als für die Tropfsäure, und in Verbindung mit der untergeschriebenen Grädigkeit und mit der Farbe der Kammergase selbst würde schon ein ganz deutliches Bild des Kammerprocesses erhalten. Wenn dazu noch die Bestimmung des Schwefeldioxyds im Eintritts- und des Sauerstoffs im Austrittsgase kommt, so ist das Bild ganz vollständig.

Die aus den Bleikammern (in den Gay-Lussac) tretenden Gase (s. a. w. u. Gay-Lussac-Thurm). Geschwindigkeit, mit welcher die Gase durch die Kammern streichen. Das zur Prüfung derselben (nach Lunge) zweckmässigste Anemometer beruht darauf, dass ein Luftstrom, welcher bei dem offenen Ende einer Röhre vorbeistreicht, darin eine Luftverdünnung bewirkt. Wenn man also ein gerades Rohr durch ein Loch in der Wand eines Bleirohres zum Abzug der Kammergase einführt, so dass der Gasstrom in dem Canal quer bei dem offenen Ende des Rohres vorbeistreicht, so wird darin eine der Geschwindigkeit des Stromes proportionale Luftverdünnung erzeugt. Einer solchen Röhre wird sich aber neben der Luftverdünnung, welche durch das Vorbeistreichen des Stromes vor ihrer offenen Mündung entsteht, zugleich die saugende Wirkung des Schornsteins selbst mittheilen. Um die Grösse dieses letzteren kennen zu lernen, muss man zwei Röhren in den Schornstein einführen, von denen die eine „gerade" endigt, die andere so gebogen ist, dass die Biegung dem Luftstrome entgegensteht; beide Enden sind offen. Beide Röhren werden nun die Luftverdünnung durch die Saugkraft in dem Raume erfahren; aber in dem geraden Rohre wird diese vermehrt werden durch die Saugkraft der daran vorbeistreichenden Luft, während sie in dem gebogenen Rohre vermindert wird durch den Druck der hineinblasenden Luft. Die Differenz zwischen der Saugkraft beider Röhren wird also der Wirkung des Luftstromes in dem Kamine zuzuschreiben sein. Um diese zu messen, werden die beiden Röhren mit einer U-förmigen Glasröhre verbunden, welche Wasser oder eine andere Flüssigkeit enthält; das Wasser wird dann in dem einen Schenkel in einem der Saugungsdifferenz entsprechenden Grade emporsteigen; da die saugende Kraft des Schornsteins gleichmässig auf beide Schenkel wirkt, so wird dieselbe ausgeschlossen, und die Niveaudifferenz entspricht nur der verschiedenen Wirkung, welche der Luftstrom auf das gerade Rohrende, an dem er vorbeistreicht, und auf das gebogene, in welches er hineinbläst, ausübt. Da diese Wirkung mit der Geschwindigkeit des Luftstromes steigt und fällt, so kann man die letztere daraus ableiten. Bezüglich weiterer Einzelheiten über diese Apparate, besonders den von Fletcher und den von Swan

verbesserten Péclet'schen, sei auf Lunge's Sodaindustrie I, 310 bis 322 [1]) verwiesen [2]).

Gay-Lussac-Thurm. *Gehalt der eintretenden Gase an Schwefeldioxyd.* Die Reich'sche Probe ist wegen des zu hohen Gehaltes der Gase an Stickstoff-Sauerstoffverbindungen meist nicht mehr anwendbar. Man verfährt daher zweckmässig gewichtsanalytisch, leitet (nach Cl. Winkler) ein gemessenes Volum nach Filtration durch Baumwolle durch eine Lösung von reinem Natriumcarbonat, verdünnt die erhaltene Flüssigkeit beträchtlich mit Wasser und giesst sie in überschüssiges Chlor- oder Bromwasser ein, worauf man mit Salzsäure ansäuert, bis nahe zum Sieden erhitzt und die gebildete Schwefelsäure mit Bariumchlorid in mässigem Ueberschuss ausfällt u. s. w. 1 g SO_2O_2Ba = 95,77 ccm SO_2.

Gehalt der eintretenden Gase an Stickstoffsauerstoffverbindungen. Salpetrige Säure. Zur Bestimmung derselben saugt man (Cl. Winkler's Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase S. 304) mittelst eines Aspirators von genau bekanntem, ungefähr 1,5 l betragendem Inhalt ein bestimmtes Gasvolumen in mässig raschem Strome durch einen kleinen, mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure beschickten, Probircylinder, pipettirt hierauf einen Theil der Schwefelsäure, z. B. 5 ccm, heraus, und titrirt mit $^1/_{10}$ Normalchamäleon. Man muss die Schwefelsäure am Boden eines mit etwa 0,5 bis 0,8 l kaltem Wasser gefüllten Becherglases auslaufen lassen, ohne jedoch umzurühren und zu mischen. Hierauf erst bringt man das Becherglas unter die Bürette und lässt Chamäleon zufliessen, wobei man vorsichtig umrührt, derart, dass die Flüssigkeit an der Oberfläche stetig roth gefärbt erscheint und die Entfärbung sich nur in den tiefer gelegenen Schichten vollzieht. Erst wenn die Operation sich ihrem Ende nähert und die Röthung langsam zu verschwinden beginnt, kann man lebhafter umrühren. Der Versuch ist beendigt, wenn die gesammte Flüssigkeit eine schwach rothe Farbe zeigt. Der Apparat, einmal in Gang gesetzt, kann sich selbst überlassen und das Titriren zu beliebiger Stunde vorgenommen werden.

Bezieht man, wie Cl. Winkler empfiehlt, den Gehalt der Kammergase auf 100 ccm, so entsprechen 0,073 Vol.-Proc. N_2O_3 (der Gehalt bei normalem Gange) 73 l N_2O_3 = 248,55 g N_2O_3 = 353,20 g N_2O_5 = 412,07 g HNO_3 = 555,96 g $NaNO_3$ = 824,14 g Salpetersäure von 38° B.

Untersalpetersäure. Die Bestimmung geschieht (nach erfolgter Absorption durch Schwefelsäure) wie bei der „Nitrose" (S. 224 ff.) beschrieben.

---

[1]) Und II, 950.

[2]) Kuhlmann Sohn schätzt die Geschwindigkeit des Luftstromes aus der Zeit, welche der Dampf von Untersalpetersäure, den man aus Salpetersäure und Eisenfeile entwickelt, braucht, um von der Kaminbasis zur Mündung zu gelangen (Mémoires de la Société des Sciences etc. de Lille. 1877, 18. Mai).

Stickoxydul[1]). Cl. Winkler schlägt (a. a. O.) vor, dass man ein bedeutendes Volumen des Kammergases durch concentrirte Schwefelsäure von salpetriger Säure und Untersalpetersäure, darauf durch feuchten Phosphor von Sauerstoff befreie, es hierauf mit einem, seinen Stickoxydulgehalt weit überwiegenden, Volumen Wasserstoff mische und endlich über schwach erhitzten Palladiumasbest leite. Unter solchen Umständen würde das Stickoxydul der Hauptmenge nach in Ammoniak übergeführt werden, welches sich in Salzsäure auffangen und gewichts- oder maassanalytisch bestimmen lasse.

Stickoxyd. Nach Cl. Winkler (Genaue Beschreibung in dessen Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase S. 311 ff.) saugt man das Gas (3 bis 5 l) durch eine kleine, mit concentrirter Kalilauge gefüllte Waschflasche, um schweflige Säure zu entfernen, dabei wird kein Stickoxydul (als nitroschwefligsaures Kalium) zurückgehalten. Nachdem das ausgeflossene Wasser und damit das Gas gemessen worden ist, treibt man letzteres unter gleichzeitiger Zuführung von Luft, im langsamen Strome durch eine, besser durch zwei kleine Absorptionscylinder, deren jeder mit einem gewissen Volumen concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist und ermittelt die Menge der entstandenen Untersalpetersäure durch Titriren mit $^1/_{10}$ Normalchamäleon oder durch Zersetzung im Nitrometer (S. 426).

Die Säuren des Stickstoffs in Summa. Mactear (Chem. News 41, 16) ermittelt den Gehalt an diesen, indem er die Gase durch vier, mit Normalalkali gefüllte Flaschen streichen lässt, dann mit Salzsäure titrirt und in einem Theile die Schwefelsäure (um diese dann in Abzug zu bringen), bestimmt (Method of total acids). Oder (besser) er verwendet die bei der „Nitrose" angegebene Ammoniakmethode.

Nitrose. Uebersicht. Der Hauptbestandtheil der Nitrose, auf welche dieselbe regelmässig untersucht wird, ist die salpetrige Säure. Stickoxyd, welches ja auch mit der Nitrose in Berührung kam, wird von Schwefelsäure, wenigstens von so starker, wie sie in der Nitrose vorhanden, nicht gelöst (Cl. Winkler und Kolb). Untersalpetersäure verhält sich bei der Verdünnung, in welcher man analysirt, wie ein Gemenge von salpetriger und Salpetersäure. Salpetersäure ist in der normalen Nitrose wahrscheinlich nicht vorhanden.

Man kann vom theoretischen Standpunkte aus die zahlreichen hier vorliegenden Untersuchungsmethoden eintheilen in 1) solche, welche nur die salpetrige Säure, in 2) solche, welche die salpetrige und Salpetersäure in Summa und in 3) solche, welche diese beiden Verbindungen neben einander zu bestimmen gestatten. Für den Betrieb (Nitrose) kommen hauptsächlich die unter 2) in Betracht. Alle diese Methoden sind eingehend und kritisch von Lunge (Sodafabrikation I, 46 ff.) be-

[1]) Einen Vorschlag von Lunge zur Bestimmung des Stickoxyduls s. Lunge, Sodaindustrie II, 951.

schrieben; wir beschränken uns hier auf eine kurze Uebersicht und die genaue Beschreibung der von Lunge und von Mactear bewährt gefundenen Verfahren. Um bei Untersuchung der fertigen Schwefelsäure auf Stickstoffsauerstoffverbindungen (S. 442) auf diese Erörterung verweisen zu können, sei im Folgenden auch die Anwesenheit von salpetriger und Salpetersäure neben einander angenommen. — Man berechnet das Resultat in der Regel auf Natriumnitrat, weil dieser der meist angewandte Rohstoff.

1) Bestimmung der salpetrigen Säure für sich allein. a) Mit Harnstoff. [$CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = CO_2 + 2H_2O + 4N$.] Das von P. Hart angegebene, von Crowder modificirte Verfahren ist für die Nitrose unanwendbar. — b) Die Oxydation mittelst Chlorkalk, [$N_2O_3 + 4Cl + 3H_2O = 2NO_2.OH + 4HCl$], besteht darin, dass man die Nitrose mit einer Chlorkalklösung von bestimmtem Gehalt titrirt und das Ende des Vorganges daran erkennt, dass Indigsolution nicht mehr entfärbt wird. Das Verfahren ist für vergleichende Bestimmungen im Betriebe hinreichend genau, schnell (in ungefähr 3 Minuten) auszuführen und daher vielfach in englischen Fabriken im Gebrauch. Für kleinere Mengen eignet es sich nicht und steht überhaupt dem Chamäleonverfahren (s. w. u.) nach. — c) Die Kaliumbichromatmethode gründet sich auf die Reaction $3N_2O_3 + 2Cr_2O_5(OK)_2 + 8SO_2(OH)_2 = 6NO_2.OH + 2SO_2(OK)_2 + 2(SO_2)_3(O_3Cr)_2 + 5H_2O$. Man titrirt die Nitrose zu der Chromatlösung und erkennt das Ende der Reaction am Uebergange der Farbe in Blaugrün. Gerstenhöfer hat eine (nach Lunge nicht richtige) Tabelle entworfen, in der man aus den verbrauchten Cubikcentimetern Nitrose den Gehalt an Salpetersäure (36° B.) oder an Natriumsalpeter (95 Proc.) ablesen kann. Das Verfahren ist gleichfalls in englischen Fabriken, auch in Freiberg im Gebrauch, aber jedenfalls nicht sehr genau[1]). — d) Die genaueste und zugleich bequemste hierher gehörige Methode ist die Oxydation mittelst Chamäleon: $5N_2O_3 + 4MnO_3(OK) + 6SO_2(OH)_2 = 10NO_2.OH + 2SO_2(OK)_2 + 4SO_2.O_2Mn + H_2O$. Lunge hat eine Modification des ursprünglich von Feldhaus vorgeschlagenen Verfahrens ausgearbeitet (S. 430), welche den Vorwurf der Ungenauigkeit beseitigt. Der Einwand, dass die Gegenwart anderer oxydirbarer Körper (Schwefligsäure, Eisenoxydulsalze, Arsenigsäure u. s. w.) die Genauigkeit dieser Methoden beeinträchtige, fällt für den Betrieb fort, da diese Verbindungen nur in geringer Menge in der Nitrose vorhanden sind.

2) Bestimmung von Salpetrig- und Salpetersäure in Summa. a) Das hier in erster Linie in Frage kommende Verfahren beruht darauf, dass sämmtliche in der Schwefelsäure enthaltenen Säuren des Stickstoffs

[1]) In einem Nachtrag zu seinem Werke bemerkt Lunge, dass sein Widerspruch bezüglich der Gerstenhöfer'schen Methode dadurch bedingt sei, dass die Tabelle 1) für eine doppelt so starke Chromatlösung berechnet war und dass sie sich 2) auf Gewichtsprocente der Nitrose bezog.

durch Schütteln mit Quecksilber in Stickoxyd, welches man messen kann, übergeführt werden. Der von Walter Crum herrührenden, von John Watts weiter ausgebildeten Methode hat Lunge durch sein Nitrometer (s. unten) eine handliche Form gegeben (s. w. u.). — b) Eine ebenfalls genaue aber dadurch umständliche Methode, dass man die Salpetrigsäure erst in Salpetersäure überführen muss, besteht darin, die Salpetersäure durch eine Eisenoxydulsalzlösung (im Ueberschuss angewandt) zu reduciren und dann die Menge des nicht oxydirten Oxyduls durch Chamäleon zu ermitteln. Auch diese von Pelouze herrührende, von Fresenius verbesserte Methode hat Lunge zu einem die Genauigkeit wahrenden und die leichte und bequeme Ausführbarkeit ermöglichenden Verfahren ausgebildet (S. 430). Andere Reactionen, welche zu der in Rede stehenden Untersuchung in Vorschlag gebracht worden sind, so die Reduction der Stickstoffsäuren durch nascirenden Wasserstoff in alkalischer Lösung zu Ammoniak, Austreiben des Ammoniaks und Auffangen desselben in titrirter Säure, welche nachher zurücktitrirt wird (F. Schulze, Harcourt, Siewert u. s. w.), sind theils ungenau, theils umständlich [1]). Der letztere Vorwurf trifft auch eine andere Methode von F. Schulze, wobei die Salpetersäure aus dem Wasserstoffdeficit bestimmt wird. Man kann nämlich beim Auflösen von Aluminium in Kalilauge den sich entwickelnden Wasserstoff genau messen und denselben umgekehrt wieder als Maass für die Menge des Aluminiums benutzen. Wenn aber ein salpetersaures Salz zugegen ist, so erhält man weniger Wasserstoff, weil ein Theil desselben in statu nascendi dazu benutzt wird, die Salpetersäure in Ammoniak überzuführen [$NO_2OH + 8H = NH_3 + 3H_2O$].

3) Um salpetrige Säure neben Salpetersäure zu bestimmen, ermittelt man zunächst den Gehalt an ersterer durch Chamäleon, so dass man dann am Ende der Operation in der Flüssigkeit nur Salpetersäure, Schwefelsäure und Sulfate des Kaliums und Mangans hat. Jetzt setzt man ein bestimmtes Volum Eisenvitriollösung zu und bestimmt die Gesammtsalpetersäure durch Kochen mit Eisenvitriollösung bei Luftabschluss und Zurücktitriren mit Chamäleon (s. S. 430).

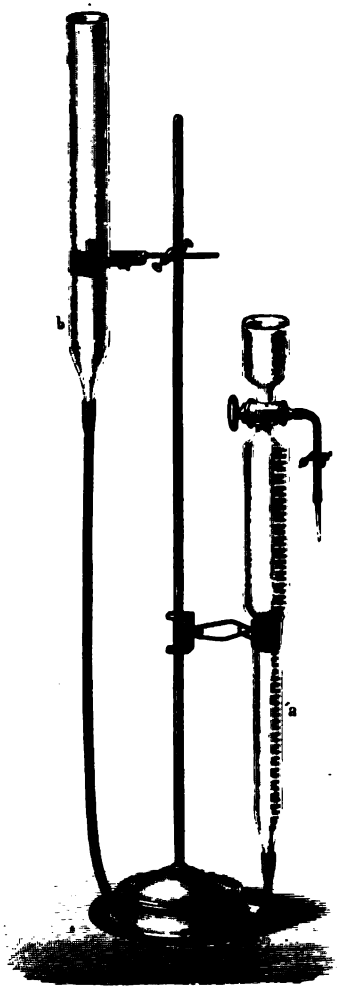
Ausführung der Bestimmungen. *Lunge's Nitrometer* (Ermittelung des Gehaltes der Säuren in Summa). Der Haupttheil des Apparates [2]), Fig. 89, ist ein in $^1/_5$ ccm getheiltes, etwas über 50 ccm fassendes Rohr *a*, welches zur Bequemlichkeit des Aufhängens in einem

[1]) Gegen diesen Vorwurf hat sich neuerdings (Chem. News 41, 16, 43, 52, 67) Mactear gewandt und durch Beleganalysen die Anwendbarkeit der Bestimmung der Stickstoffverbindungen als Ammoniak dargethan. Daher ist auch diese Methode weiter unten beschrieben. Lunge (Chem. News 41, 78) erkannte gegenüber den Darlegungen Mactear's die Brauchbarkeit des Verfahrens in der beschriebenen Form an.

[2]) Vom Glasbläser Kramer in Zürich und G. Leybold's Nachfolger in Köln zu beziehen.

Stative in der unteren Hälfte etwas verengert ist. Unten ist dasselbe spitz ausgezogen, oben endigt es in einen Trichter, welcher mit dem Inneren des Rohres durch einen Hahn communicirt; der Schlüssel dieses Hahnes hat eine gerade Bohrung von oben nach unten, durch welche der Trichter mit dem Messrohre communicirt, und eine andere gekrümmte Bohrung, durch welche man den Inhalt des Trichters in der Richtung der Axe des Hahnschlüssels seitlich ablaufen lassen kann. An den Hahnschlüssel ist dann noch ein Kautschukrohr mit Schraubenquetschhahn und ein kurzes Glasrohr angesetzt. Die Theilung des Messrohres fängt von dem Hahne selbst an und geht von oben nach unten. Das Messrohr *a* sitzt in einer Klammer, welche man durch eine Feder augenblicklich, um das Rohr herauszunehmen, öffnen kann. Eine andere, an demselben Stative gleitende Klammer trägt ein einfaches, cylindrisches, unten verjüngtes Glasrohr *b*, von gleichem Inhalte und nahezu gleichem Durchmesser wie das Messrohr; die unteren Enden beider Röhren sind durch einen starkwandigen Kautschukschlauch verbunden. Das Rohr *b* ist in seiner Klammer mit Reibung auf- und niederzuschieben.

Fig. 89.



Um den Apparat zu gebrauchen, stellt man *b* so, dass sein unteres Ende etwas höher als der Hahn von *a* steht, und giesst bei offenem Hahne Quecksilber durch *b* ein, bis es eben in den Trichter von *a* eingedrungen ist; da es unten in *a* einfliesst, wird es sich natürlich ohne alle Luftblasen an dessen Wände anlegen. Man schliesst dann den Hahn, lässt das im Trichter stehende Quecksilber durch die seitliche Bohrung des Hahnes abfliessen, stellt *b* tiefer und lässt nun die zu prüfende Säure in den Trichter laufen, wobei man eine feine Pipette anwenden muss; natürlich muss man vorher wissen, ob nicht soviel Stickoxyd sich entwickeln wird, dass das

Rohr *a* dafür gar nicht ausreicht, und die Menge der Säure danach einrichten. Durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes kann man die Säure, ohne Luft mitzureissen, in *a* einlaufen lassen; man spült in ähnlicher Weise den Trichter zweimal mit concentrirter reiner Schwefelsäure nach. Es ist nicht räthlich, mehr als 8 bis 10 ccm Säure in dem Apparate zu haben; viel besser wendet man weniger, z. B. 4 bis 5 ccm im Ganzen an; jedenfalls aber muss, wenn die Reaction gelingen soll, ein Ueberschuss von starker Schwefelsäure vorhanden sein. Man nimmt nun das Rohr *a* durch Oeffnen der Federklammer heraus und schüttelt es gut durch. Die Gasentwickelung beginnt bei Gegenwart von salpetriger Säure sofort unter violetter Färbung der Säure, bei Gegenwart von Salpetersäure erst nach einigem Schütteln. Nach 1 bis 2 Minuten langem Schütteln (5 Minuten sind selten nöthig) ist die Reaction beendigt. Bisweilen, namentlich wenn man ein neues oder frisch gereinigtes Instrument anwendet, dauert es Stunden lang, ehe die Säure sich klärt und der Schaum sich absetzt; meist aber geht dies in sehr kurzer Zeit vor sich; ohnehin muss man doch zur Temperaturausgleichung etwas Zeit lassen. Man stellt nun durch Verschieben von *b* das Quecksilber in diesem Rohre so, dass es um so viel höher als dasjenige in *a* ist, als der Schwefelsäure entspricht, also für etwa 7 mm Säurehöhe je 1 mm Quecksilberhöhe; oder man stellt das Quecksilber in beiden Röhren ganz gleich und subtrahirt die der Säureschicht entsprechende Quecksilberhöhe von dem Barometerstande. Das Volum des Stickoxyds lässt sich leicht auf $^1/_{20}$ ccm ablesen; es wird nach den Bunsen'schen Tabellen auf 0° und 760 mm Druck reducirt, worauf man den Gehalt der Säure berechnet. Jeder Cubikcentimeter bei 0° und 760 mm gemessenen Stickoxyds entspricht 1,343 mg NO, oder 1,701 mg N_2O_3, oder 2,417 mg N_2O_5, oder 4,521 mg $NO_2.OK$, oder 3,805 mg $NO_2.ONa$. Nach Beendigung der Ablesung stellt man *b* wieder höher, öffnet den Hahn von *a* und treibt dadurch erst das Stickoxyd und dann die Säure, welche durch Quecksilbersulfat getrübt ist, in den Trichter. Wenn das Quecksilber ebenfalls in diesen einzutreten anfängt, schliesst man den Hahn, lässt die Säure aus dessen axialer Bohrung nach Oeffnung des Quetschhahnes ab und ist nun sofort für eine neue Analyse gerüstet. Vorher schliesst man den Quetschhahn wieder, damit keine neue Säure in das Seitenrohr laufe; übrigens kann man leicht den Hahnschlüssel so drehen, dass der Trichter während des Einfüllens neuer Säure weder mit dem Rohre *a* noch mit der axialen Ausflussöffnung communicirt. Bei Anwesenheit erheblicher Mengen von schwefliger Säure empfiehlt es sich, etwas gepulvertes Kaliumpermanganat zuzusetzen [1]).

---

[1]) Im Nachtrag zu seinem Werke theilt Lunge Tabellen zur Reduction der gefundenen Volume Stickoxyd auf Normaltemperatur und -Druck mit.

Er berichtet (ebendas.) über einige am Nitrometer vorgenommene Verbesserungen wie folgt: Das Arbeitsrohr (Messrohr) wird jetzt einfach cylindrisch gemacht, wodurch seine Eintheilung genauer hergestellt und bis auf

Mactear's Ammoniakmethode [1]). (Ermittelung des Gehaltes an Stickstoffsäuren in Summa.) Man bringt ungefähr 30 g mit Soda gut ausgekochter Eisenfeilspähne, 100 g granulirtes Zink, 50 g Aetznatron, 100 ccm Wasser mit der zu untersuchenden, vorher mit Alkali neutralisirten Nitrose in einen Kolben, der in einem Chlorcalciumbade so lange, bis der Inhalt zur Trockne gekommen ist, erhitzt wird. Dieser Kolben ist mit einem kleineren, gleichfalls erwärmten, Waschkolben und darauf folgend mit zwei Absorptionsgefässen verbunden, von denen das erste gekühlt wird, und welche 50 ccm Fünftelnormal-Schwefelsäure enthalten. Man titrirt mit Fünftelnormal-Alkali zurück. Die Lösung wird nun mit einem gemessenen Ueberschuss von Normalalkali, bis alles Ammoniak entwichen ist, gekocht, worauf man nochmals mit Normalsäure titrirt.

0,1 ccm fortgesetzt werden konnte; die früher zur besseren Festhaltung angebrachte, von der Bunsen'schen Gasbürette adoptirte Einschnürung des unteren Theiles hat sich als störend und als unnöthig erwiesen, wenn man die Federklammer durch ein Kautschukband verstärkt. Ferner wird das Rohr unterhalb der Theilung etwas länger gemacht, um es für Gasvolume bis zu 50 ccm benutzen zu können, ohne dass die über dem Quecksilber stehende Schwefelsäure in das Kautschukrohr dringt, was namentlich beim Schütteln nicht zu vermeiden ist, wenn nicht mehr hinreichend Quecksilber im Messrohre steht. Auch kann man den Quetschhahn am Hahnschlüssel, welcher nur den Zweck hat, ein Herumspritzen des darin bleibenden Säuretropfens beim Schütteln zu verhüten, welcher aber sehr bald durch die Säure verdorben wird, durch ein kleines Glasstäbchen ersetzen, welches auch beim Schütteln weniger im Wege ist. Damit beim Schütteln der Hahnschlüssel nicht einmal herausfallen könne, befestigt man ihn am besten an der Einschnürung des Trichters durch etwas feinen Kupferdraht. Der Hahnschlüssel wird vor der Operation so gedreht, dass der Trichter weder mit dem Messrohre, noch mit der centralen Bohrung des Hahnes communicirt; dies geht sehr leicht an und ist nöthig, weil sonst die Säure in die erwähnte Bohrung eintreten kann, selbst wenn die Kautschukklappe mit Glasstab oder Quetschhahn daran steckt. — Wenn die zu analysirende Säure einigermaassen viel Stickstoffsäuren enthält, so muss man zum Nachspülen ziemlich viel (bis zu 5 ccm) starke Schwefelsäure nehmen, weil sonst die ohnehin nicht zu vermeidende, aber für gewöhnlich ganz unschädliche Ausscheidung von Quecksilbersulfat das Messrohr zu stark verunreinigt. Die, namentlich bei Salpetersäure, anfangs nur langsame Gasentbindung kann man dadurch sofort in Gang setzen, dass man das Rohr einige Mal fast horizontal neigt und dann schnell senkrecht stellt, so dass das Quecksilber durch die Säure hindurch fällt. Ist einmal ein Gasraum vorhanden, so geht das Schütteln leicht vor sich. Der entstehende Schaum setzt sich sehr schnell, ausser bei ganz neuen Instrumenten, wo es öfters eine halbe Stunde dauert.

Zur Controle, ob man die Säureschicht im Messrohr durch eine gerade hinreichende höhere Quecksilbersäule im Seitenrohre compensirt habe, öffnet man nach der Ablesung den Hahn. Steigt das Niveau der Säure, so hat man zu viel Druck gehabt, hätte also in Wirklichkeit ein grösseres Volum ablesen sollen; umgekehrt natürlich, wenn die Säure fällt. Die Aenderung nach Oeffnung des Hahnes geht also immer nach der entgegengesetzten Richtung von der, welche eine Correction der Ablesung ergeben würde. Wenn man z. B. 15,3 abgelesen hat, aber nach Oeffnung des Hahnes die Säure auf 15,2 steigt, so wäre die richtige Ablesung 15,4 gewesen. Weit besser ist es natürlich, wenn das Niveau auf 15,3 bleibt.

[1]) Chem. News **41**, 16, 43, 52, 67.

Chamäleonprobe (Ermittelung des Gehaltes an salpetriger Säure). Man verfährt nach Lunge [Polyt. Journ. 225, 291] wie folgt: 100 ccm Wasser werden auf 40 bis höchstens 45° erwärmt, mit 20 ccm Halbnormalchamäleon versetzt, worauf man die zu untersuchende Nitrose aus einer Bürette bis zur Entfärbung zufügt; die Reaction tritt in der lauwarmen Flüssigkeit fast augenblicklich ein, während sie bei 15° zuletzt nur träge verläuft und leicht zu übermässigem Zusatz von Nitrose führen kann. [Die beispielsweise verbrauchten Quantitäten von Nitrose für 20 ccm Chamäleon waren in 11 Versuchen: 2 mal 4,5, 5 mal 4,6, 3 mal 4,7, 1 mal 4,8; wenn bei 40° titrirt wurde, war das Resultat immer 4,6, nur einmal 4,5, also höchst gleichmässig. Die 4,6 ccm Nitrose mussten $20 \times 0{,}095$, $N_2O_3 = 0{,}190$, also auf 100 ccm 4,13 g N_2O_3 enthalten.] — Für technische Zwecke noch brauchbare Ergebnisse erhält man auch, wenn man die Nitrose in der Art titrirt, dass man 5 ccm derselben in einem kleinen trockenen Becherglase ohne Verdünnung vorsichtig mit etwa $^3/_4$ der (durch Vorprüfung ermittelten) erforderlichen Menge von Chamäleonlösung (aus einer Bürette) überschichtet und nach 2 Minuten ganz allmälig durch vorsichtiges Schwenken des Glases mischt. Dann titrirt man rasch mit mehr Chamäleon bis zur Rosafärbung.

Liebig (Privatmittheilung) wendet zur Erleichterung für den beaufsichtigenden Gehülfen statt der Halbnormal-Chamäleonlösung (15,82 g im Liter) nur eine solche von 14,89 g, praktisch rund 15,0 g (entsprechend den immer vorhandenen geringen Verunreinigungen im Kaliumpermanganat) an. 50 ccm entsprechen dann genau 1 g $NO_2.ONa$. In den Tagestabellen wird der Gehalt der Nitrose in Grammen Salpeter pro Liter Nitrose angegeben. Gebraucht man beispielsweise 10 ccm Nitrose zur Entfärbung von 50 ccm Chamäleon, so enthält 1 l genau die, 100 g Salpeter entsprechende, Menge von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen. Durch einfache Multiplication mit der Zahl der abgeflossenen Liter erhält man daher die täglich gleichsam wiedergewonnene Menge Salpeter.

Ermittelung des Gehaltes an Salpetersäure neben dem an salpetriger Säure bezw. an Stickstoffsäuren in Summa. Nach Bestimmung der salpetrigen Säure mittelst der Chamäleonmethode setzt man zu der hierbei erhaltenen Lösung ein bestimmtes Volum Eisenoxydulsulfatlösung, kocht bei Luftabschluss und titrirt mit Chamäleon zurück.

Lunge empfiehlt dabei wie folgt zu verfahren. Man wendet eine Lösung von Eisenvitriol an, welche so viel freie Schwefelsäure enthält, dass man bei den späteren Operationen keine weitere Säure zuzusetzen braucht; die Gegenwart dieser freien Säure verlangsamt zugleich die Oxydation des Eisenvitriols in so hohem Grade, dass die Lösung ebenfalls nur von Zeit zu Zeit (höchstens alle Tage einmal) auf ihren Titre geprüft zu werden braucht. Man macht sich eine Lösung von etwa 100 g krystallisirtem reinen Eisenvitriol und 50 g contentrirter reiner Schwefelsäure in 1 l Wasser, und entnimmt dieser für jede Titrirung eine bestimmte Menge, z. B. 25 ccm, mit einer Pipette. Man bestimmt zuerst

(in wenigen Minuten ausführbar) den Wirkungswerth von 25 ccm Eisenvitriollösung gegenüber der (halbnormal gestellten und mit Klavierdraht für längere Zeit geprüften) Chamäleonlösung. Alsdann giebt man 25 ccm der Eisenvitriollösung in den mit Glasrohr und Kautschukventil versehenen Kolben, setzt eine bestimmte Menge der bei der Bestimmung der salpetrigen Säure (mit Chamäleon) gewonnenen, also Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit und darauf 1 bis 2 g Natriumbicarbonat zu, schliesst den Kolben sofort mit dem das Glasrohr enthaltenden Stopfen, erwärmt bis zum Kochen und setzt dies längere Zeit fort, bis die Flüssigkeit ganz hell geworden ist. Man muss öfters lange Zeit (bis zu einer Stunde) kochen, bevor alles Stickoxyd ausgetrieben ist; bei grosser Verdünnung der Flüssigkeit bedarf es sehr grosser Mengen freier Schwefelsäure, um die Reaction zu beschleunigen. Alsdann kühlt man ab und titrirt mit Chamäleon zurück. Der Unterschied in den beiden Bestimmungen (salpetrige Säure und Säuren in Summa) entspricht dem Salpetersäuregehalt der Nitrose.

Die aus dem „Gay-Lussac" austretenden Gase. Die Untersuchung derselben geschieht wie die der eintretenden [1]).

---

[1]) Zur Ermittelung der Verluste an schwefliger Säure und an Salpeter hat das Comité des Vereins englischer Sodafabrikanten Regeln entworfen (Bericht der englischen Fabrikinspectoren für 1877 u. 78, S. 121 ff.), welche nach Lunge (Sodaindustrie II, 964) im Folgenden wiedergegeben sind. Lunge tadelt, dass dabei das Stickoxyd nicht berücksichtigt sei (vergl. S. 19 unten).

„Eine Probe der aus dem Ausgangsrohr der Gay-Lussac-Thürme entweichenden Gase soll continuirlich 24 Stunden lang abgesaugt werden. Man soll die Anzahl der Cubikfuss Kammerraum auf jedes Pfund des in 24 Stunden wirklich verbrannten und in die Kammer gelangenden Schwefels (berechnet nach wöchentlichem Durchschnitt) angeben; ebenso die Entfernung des Probirloches von dem Punkte, wo die Gase den Thurm verlassen. Der Absorptionsapparat bestehe aus vier Flaschen oder Röhren, enthaltend nicht weniger als 100 ccm Flüssigkeit, welche wenigstens 75 ccm tief in den Flaschen stehen muss. Die Weite der Einlassröhren steige nicht über 0,5 mm, zu messen durch einen Normaldraht. Die drei ersten Flaschen enthaltend je 100 ccm salpeterfreie Normalnatronlauge (31 g per Liter), die vierte 100 ccm destillirtes Wasser. Man sauge so nahe wie möglich in 24 Stunden 24 Kubikfuss (= 0,68 cbm) Gas ab, mit irgend welchem constant wirkenden Aspirator. Das Volum des Gases muss auf 30 Zoll Barometerdruck und 60^0 F. reducirt werden, indem man die Temperatur beim Wechseln der Röhren abliest und den im Innern des Aspirators vorhandenen, durch ein Quecksilbermanometer zu messenden negativen Druck vom Barometerstand abzieht. — Die Gase sollen auf Totalsäure und auf Stickstoffsäuren probirt, und die Differenz als Schwefelsäuren in Rechnung gestellt werden. Die Resultate werden angegeben 1) als Totalsäure in Grains (wovon 15,43235 auf ein Gramm gehen) Natriumcarbonat per Kubikfuss, 2) Schwefel, 3) Stickstoff, beide in Grains per Kubikfuss. Die Analyse wird wie folgt ausgeführt: Der Inhalt der vier Flaschen wird vereinigt, ohne das Volum der Flüssigkeit unnöthig zu vergrössern, und in drei gleiche Theile getheilt. Der erste Theil wird mit Normalschwefelsäure (49 g $SO_2(OH)_2$ im Liter) titrirt; man brauche x ccm davon, um das noch vorhandene Natron zu neutralisiren. Der zweite Theil wird allmälig in eine warme, mit viel reiner

Erzeugniss. Schwefelsäure. *Qualitative Prüfung.* Von nicht flüchtigen Stoffen kann die Schwefelsäure enthalten: Sulfate der Alkalimetalle [1]) (selten des Kaliums, häufiger des Natriums), des Calciums, des Aluminiums, des Eisens, des Bleies, Selen, Thallium, Arsen; selten Sulfate des Kupfers, des Zinks oder andere Metalle in nachweisbarer Menge. Man prüft auf diese Substanzen nach den gewöhnlichen analytischen Methoden. Thallium wird mit Sicherheit nur spectroskopisch erkannt, Arsen am besten durch die Reinsch'sche Probe: Verdünnen mit gleichen Maasstheilen Wasser und reiner Salzsäure und Eintauchen von blankem Kupferblech, welches sich nach gelindem Erwärmen mit einem fest

---

Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumpermanganat gegossen, so dass von diesem ein kleiner Ueberschuss bleibt, den man durch einige Tropfen Schwefligsäurelösung soweit wegnimmt, dass nur eine schwache Rosafärbung bleibt. Dies stellt sicher, dass alle Stickstoffsäuren als Salpetersäure vorhanden sind und doch noch keine überschüssige schweflige Säure da ist. Diese Lösung bringt man nun in eine Flasche, welche 100 ccm einer sauren Eisenvitriollösung von 28 g Eisen im Liter, mit wenigstens 20 Proc. freier Schwefelsäure, enthält. Durch den doppelt durchbohrten Kork gehen zwei Röhren, von denen die eine mit einem constant wirkenden Kohlensäureapparat in Verbindung steht, während die andere durch etwas Wasser abgeschlossen ist. Wenn die Luft ausgetrieben ist, erhitzt man zum Kochen, und setzt dies fort, bis die anfangs auftretende dunkle Farbe in Hellgelb übergegangen ist. Man titrirt jetzt das unoxydirte Eisen mit einer Chamäleon- oder Bichromatlösung zurück, von welcher 100 ccm = 2,8 g Fe anzeigen. Man nennt die zum Rücktitriren verbrauchten Kubikcentimeter = y. Die dritte Portion wird für einen Unfall oder Zweifel reservirt.

Wenn x ccm Normalsäure, y ccm Halbnormalchamäleon gebraucht und V Kubikfuss Gas von 60° F. und 30 Zoll Barometerdruck abgesaugt worden sind, so geben folgende Formeln die Grains von Natriumcarbonat, Schwefel und Stickstoff pro Kubikfuss:

$$\text{Totalsäure [als CO(ONa)]} \cdot = \frac{2{,}454\ (100 - x)}{V} \text{ Grains,}$$

$$\text{Schwefel} \ldots = \frac{0{,}12346\ (500 - 6x + y)}{V} \text{ Grains,}$$

$$\text{Stickstoff} \ldots = \frac{0{,}10803\ (100 - y)}{V} \text{ Grains.}$$

Lunge hat die Formeln auf Gramm per Kubikcentimeter umgerechnet. V' bedeutet dann das Volum des abgesaugten Gases in Kubikmeter, reducirt auf eine beliebige Einheit, am besten wohl auf 0° C. und 760 mm Barometerdruck; x und y bedeuten dasselbe wie oben:

$$\text{Totalsäure} = \frac{0{,}159\ (100 - x)}{V'} \text{ g Natriumcarbonat per Kubikmeter}$$

$$\text{Schwefel} = \frac{0{,}008\ (500 - 6x + y)}{V'} \text{ g Schwefel } \quad " \quad "$$

$$\text{Stickstoff} = \frac{0{,}007\ (100 - y)}{V'} \text{ g Stickstoff } \quad " \quad "$$

Man muss täglich bestimmen, wie viel Kubikmeter Chamäleonlösung auf 100 ccm der Eisenlösung kommen und dann in der dritten Gleichung statt 100 die betreffende Zahl (= z), und in der zweiten Gleichung statt 500 die Zahl 600 — z einsetzen.

[1]) Gintl (Chem. Ztg. 1879, 653) fand, dass im Handel eine mit Ammonsulfat (bis zu 5 Proc.) verunreinigte Schwefelsäure vorkomme.

anhaftenden schiefergrauen Ueberzuge beschlägt (nach Lippert Cu_5As_2). Wenn das Arsen als Arsensäure vorhanden ist, tritt die Reaction erst nach längerem Erwärmen ein. Die Marsh'sche Reaction wird sowohl durch die Gegenwart von schwefliger als von salpetriger Säure, Salpetersäure u. s. w. gestört.

Von flüchtigen Stoffen kann die Schwefelsäure enthalten: Salzsäure (in Folge eines Natriumchloridgehaltes des Salpeters), Flusssäure, schweflige Säure (erkannt durch Entfärbung einer schwach gebläuten Jodstärkelösung oder sehr scharf durch Reduction mit Zink oder Aluminium zu Schwefelwasserstoff, den man mittelst Bleipapier oder Nitroprussidnatrium nachweist). Fast immer vorhanden sind Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Sie werden entweder durch Entfärbung eines Tropfens verdünnter Indigsolution beim Erwärmen oder mittelst der Eisenvitriolreaction erkannt. (Selen giebt mit Eisenvitriol einen ähnlichen rothen Ring, aber die Färbung verschwindet nicht allmälig, sondern verwandelt sich bei längerem Stehen in einen rothen Niederschlag.) Am schärfsten prüft man auf die Stickstoffsauerstoffverbindungen mittelst Diphenylamin, welches in kleiner Menge eine diese Stoffe enthaltende nicht zu concentrirte Schwefelsäure prachtvoll blau färbt. Noch genauer ist die Reaction mit Carbazol, welches schon mit Spuren von Salpetersäure u. s. w. eine intensiv grüne, bleibende Färbung giebt [1]).

Zum Nachweis der gasförmigen Verunreinigungen schüttelt Warington 1 kg der Säure (ohne Verdünnung) in einer nur halb damit angefüllten Flasche mit Glasstopfen heftig um, wodurch sich die in der Flasche enthaltene Luft mit den in der Säure aufgelösten Gasen sättigen muss. Man prüft dann auf schweflige Säure mit Jodstärkepapier, auf die gasförmigen höheren Oxyde des Stickstoffs mit Jodkaliumstärkepapier. Nur ein grosser Ueberschuss von Schwefeldioxyd könnte das durch das zweite Reagenz gebläute Papier wieder entfärben. Schwefelwasserstoff würde ebenso wie schweflige Säure wirken können.

Quantitative Bestimmung. 1) Gehalt an Schwefelsäure. *Uebersicht.* Die Bestimmung des Gehaltes einer Säure an Schwefelsäure geschieht aräometrisch oder (genauer) maassanalytisch. Die Beeinträchtigung, welche das Ergebniss in beiden Fällen durch Verunreinigung der Säure mit anderen Stoffen erfährt, kommt für den Betrieb nicht in Betracht (Kolb). Dagegen beeinträchtigt die Thatsache (Kohlrausch), dass eine Säure mit 100 Proc. $SO_2(OH)_2$ gar nicht das höchste specifische Gewicht besitze, dass vielmehr solche von 95 bis 99 Proc. ein höheres habe, sowie die Thatsache, dass bei den höchsten Concentrationsgraden eine unbedeutende Differenz im Volumgewicht einer sehr bedeutenden im Ge-

[1]) Als sehr empfindliches Reagens auf salpetrige Säure empfiehlt Griess Metadiamidobenzol, welches beim Zusammentreffen mit salpetriger Säure in verdünnter Lösung unter Bildung von Triamidoazobenzol eine gelbe Färbung erzeugt.

halte entspricht, die Genauigkeit des aräometrischen Bestimmungsverfahrens bei concentrirten Säuren sehr. Die Fabriken bedienen sich daher für die höchsten Grade besonders angefertigter Spindeln, bei denen die Grade z. B. von 60 bis 66 weit auseinandergezogen und in Zehntel eingetheilt sind.

Bei der aräometrischen Bestimmung dient meistens die Baumé-scale als Richtmaass, in neuerer Zeit jedoch auch vielfach das Densimeter von Dr. G. Fleischer.

Baumèspindeln. Die ursprüngliche Feststellung und Eintheilung der Instrumente (der 0° wird in reinem Wasser, der Grad 10 in einer zehnprocentigen Natriumchloridlösung bestimmt und die Scala des Instrumentes dann in diesem Sinne weiter getheilt) wird leider nicht immer bei Anfertigung derselben zu Grunde gelegt und hat vielfache Wandlungen erfahren. Dadurch ist eine sehr lästige Ungleichartigkeit der in den verschiedenen Fabriken gebräuchlichen Baumé-spindeln herbeigeführt. Eine Säure von 50° Baumé (des weiter unten beschriebenen rationellen Aräometers) bezw. 1,530 Volgew. nach Kolb, hat nach Vauquelin 66,54, nach d'Arcet 66,45 (die Tabellen von Vauquelin und d'Arcet werden noch jetzt in Südfrankreich ausschliesslich benutzt), nach Bineau 62,7, nach Kolb 62,5, in verschiedenen Fabriken 66,9, 66,17, 63,8, 63,92. Der Grund hiervon liegt darin, dass man (abweichend von Baumé) als zweiten festen Punkt (neben dem Nullpunkt als ersten) das specifische Gewicht der in den Platinapparaten des Betriebs gewinnbaren, concentrirtesten englischen Schwefelsäure genommen und als 66° bezeichnet hat. Diese Säure enthält aber nur 93 bis 94 Proc. $SO_2(OH)_2$ und schwankt überhaupt in ihrem Gehalt. Man ist daher in neuerer Zeit bemüht gewesen, ein rationelles Aräometer, welches auf mathematischer Grundlage beruht, zur Geltung zu bringen; dasselbe ist auch bereits in einigen Schwefelsäurefabriken (z. B. in Aussig) eingeführt worden. Dabei dient die folgende Ueberlegung als Grundlage. Wenn ein Aräometer in Wasser bis 0°, in einer zweiten Flüssigkeit D von dem Volumgewicht d nur bis n^0 untersinkt, so haben die beiden verdrängten ungleichen Flüssigkeitsvolume dasselbe Gewicht, nämlich das Gewicht des Aräometers. Bezeichnet man mit G das Gewicht dieses Aräometers (das Gewicht eines Wasservolums, welches dem Volum eines Scalentheils entspricht, als Einheit genommen), so ist das Gewicht des von dem Aräometer verdrängten Wasservolums $= G$, das Gewicht eines gleichen Volums der Flüssigkeit D vom Volumgewicht $d = Gd$, das Gewicht des durch n Scalentheile verdrängten Wassers $= n$, das Gewicht eines gleichen Volums der Flüssigkeit $D = nd$. Um dieses letztere Gewicht unterscheiden sich nun gerade Gd und G von einander und es ist $Gd - G = nd$, woraus $d = \frac{G}{G-n}$ und $G = \frac{nd}{d-1}$ folgt. Für s. g. Schwefelsäuremonohydrat $[SO_2(OH)_2]$ vom Volumgewicht 1,842, in welchem das Baumé'sche Aräometer (bei 15°) bis 66° einsinkt, erhält

man, indem diese Werthe in dem letztgenannten Ausdrucke für d und n substituirt werden, für G die Zahl 144,3 und man hat daher $d = \frac{144,3}{144,3-n}$. Die in den Fabriken gebräuchlichen Aräometer zeigen meist $^1/_2{}^0$ mehr als das rationelle.

Bei allen aräometrischen Bestimmungen ist die Berücksichtigung der Temperatur von grösster Wichtigkeit. Man muss entweder die Normaltemperatur: 15° zu erreichen suchen, oder durch Multiplication des bei t^0 gefundenen specif. Gew. mit der Formel von Bineau: $\frac{144,38}{144,38-t}$ auf die Temperatur von 0° reduciren.

Wir theilen untenstehend nur die neueste und beste Tabelle von Kolb mit. Die Aräometergrade sind in derselben so bestimmt, dass der Nullpunkt in reinem Wasser, der Punkt 66° in reiner Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,842 ermittelt wurde.

Um noch eine durch Verunreinigungen der untersuchten Säure bedingte Ungenauigkeit auszuschliessen, hat Kolb Correctionstabellen für einen etwaigen Gehalt an Schwefeldioxyd, Stickstoffsauerstoffverbindungen, Bleisulfat u. s. w. entworfen, welche jedoch im Betrieb entbehrt werden können. Ebenso darf man einen Arsengehalt unberücksichtigt lassen. Viel stärkere (von Kolb nicht in Betracht gezogene) Verunreinigungen können herrühren von Eisensalzen (Pyritstaub), von Aluminiumsalzen (Füllung des Gloverthurms u. s. w.), von Natriumsalzen (Chilisalpeter- oder Glaubersalzlösungen), die vielleicht in die Bleikammer gelaufen sind. S. darüber Lunge, Sodaindustrie I, S. 27 ff.

Kolb's Tabelle über den Säuregehalt der wässerigen Schwefelsäure bei 15°

Grade nach Baumé	Specifisches Gewicht	100 Gewichtstheile enthalten				1 Liter enthält in Kilogrammen			
		SO_3	$SO_2(OH)_2$	Säure von 60°	Säure von 53°	SO_3	$SO_2(OH)_2$	Säure von 60°	Säure von 53°
0	1,000	0,7	0,9	1,2	1,3	0,007	0,009	0,012	0,013
1	1,007	1,5	1,9	2,4	2,8	0,015	0,019	0,024	0,028
2	1,014	2,3	2,8	3,6	4,2	0,023	0,028	0,036	0,042
3	1,022	3,1	3,8	4,9	5,7	0,032	0,039	0,050	0,058
4	1,029	3,9	4,8	6,1	7,2	0,040	0,049	0,063	0,074
5	1,037	4,7	5,8	7,4	8,7	0,049	0,060	0,077	0,090
6	1,045	5,6	6,8	8,7	10,2	0,059	0,071	0,091	0,107
7	1,052	6,4	7,8	10,0	11,7	0,067	0,082	0,105	0,123

Grade nach Baumé	Specifisches Gewicht	100 Gewichtstheile enthalten				1 Liter enthält in Kilogramm			
		SO_3	$SO_2(OH)_2$	Säure von 60°	Säure von 53°	SO_3	$SO_2(OH)_2$	Säure von 60°	Säure von 53°
8	1,060	7,2	8,8	11,3	13,1	0,076	0,093	0,120	0,139
9	1,067	8,0	9,8	12,6	14,6	0,085	0,105	0,134	0,156
10	1,075	8,8	10,8	13,8	16,1	0,095	0,116	0,148	0,173
11	1,083	9,7	11,9	15,2	17,8	0,105	0,129	0,165	0,193
12	1,091	10,6	13,0	16,7	19,4	0,116	0,142	0,182	0,211
13	1,100	11,5	14,1	18,1	21,0	0,126	0,155	0,199	0,231
14	1,108	12,4	15,2	19,5	22,7	0,137	0,168	0,216	0,251
15	1,116	13,2	16,2	20,7	24,2	0,147	0,181	0,231	0,270
16	1,125	14,1	17,3	22,2	25,8	0,159	0,195	0,250	0,290
17	1,134	15,1	18,5	23,7	27,6	0,172	0,210	0,269	0,313
18	1,142	16,0	19,6	25,1	29,2	0,183	0,224	0,287	0,333
19	1,152	17,0	20,8	26,6	31,0	0,196	0,239	0,306	0,357
20	1,162	18,0	22,2	28,4	33,1	0,209	0,258	0,330	0,385
21	1,171	19,0	23,3	29,8	34,8	0,222	0,273	0,349	0,407
22	1,180	20,0	24,5	31,4	36,6	0,236	0,289	0,370	0,432
23	1,190	21,1	25,8	33,0	38,5	0,251	0,307	0,393	0,458
24	1,200	22,1	27,1	34,7	40,5	0,265	0,325	0,416	0,486
25	1,210	23,2	28,4	36,4	42,4	0,281	0,344	0,440	0,513
26	1,220	24,2	29,6	37,9	44,2	0,295	0,361	0,463	0,539
27	1,231	25,3	31,0	39,7	46,3	0,311	0,382	0,489	0,570
28	1,241	26,3	32,2	41,2	48,1	0,326	0,400	0,511	0,597
29	1,252	27,3	33,4	42,8	49,9	0,342	0,418	0,536	0,625
30	1,263	28,3	34,7	44,4	51,8	0,357	0,438	0,561	0,654
31	1,274	29,4	36,0	46,1	53,7	0,374	0,459	0,587	0,684
32	1,285	30,5	37,4	47,9	55,8	0,392	0,481	0,616	0,717
33	1,297	31,7	38,8	49,7	57,9	0,411	0,503	0,645	0,751
34	1,308	32,8	40,2	51,5	60,0	0,429	0,526	0,674	0,785
35	1,320	33,9	41,6	53,3	62,1	0,447	0,549	0,704	0,820
36	1,332	35,1	43,0	55,1	64,2	0,468	0,573	0,734	0,856
37	1,345	36,2	44,4	56,9	66,3	0,487	0,597	0,765	0,892
38	1,357	37,2	45,5	58,3	67,9	0,505	0,617	0,791	0,921
39	1,370	38,3	46,9	60,0	70,0	0,525	0,624	0,822	0,959

Grade nach Baumé	Specifisches Gewicht	100 Gewichtstheile enthalten				1 Liter enthält in Kilogramm			
		SO_3	$SO_2(OH)_2$	Säure von 60°	Säure von 53°	SO_3	$SO_2(OH)_2$	Säure von 60°	Säure von 53°
40	1,383	39,5	48,3	61,9	72,1	0,546	0,668	0,856	0,997
41	1,397	40,7	49,8	63,8	74,3	0,569	0,696	0,891	1,038
42	1,410	41,8	51,2	65,6	76,4	0,589	0,722	0,925	1,077
43	1,424	42,9	52,6	67,4	78,5	0,611	0,749	0,960	1,108
44	1,438	44,1	54,0	69,1	80,6	0,634	0,777	0,994	1,159
45	1,453	45,2	55,4	70,9	82,7	0,657	0,805	1,030	1,202
46	1,468	46,4	56,9	72,9	84,9	0,681	0,835	1,070	1,246
47	1,483	47,6	58,3	74,7	87,0	0,706	0,864	1,108	1,290
48	1,498	48,7	59,6	76,3	89,0	0,730	0,893	1,143	1,333
49	1,514	49,8	61,0	78,1	91,0	0,754	0,923	1,182	1,378
50	1,530	51,0	62,5	80,0	93,3	0,780	0,956	1,224	1,427
51	1,540	52,2	64,0	82,0	95,5	0,807	0,990	1,268	1,477
52	1,563	53,5	65,5	83,9	97,8	0,836	1,024	1,311	1,529
53	1,580	54,9	67,0	85,8	100,0	0,867	1,059	1,355	1,580
54	1,597	56,0	68,6	87,8	102,4	0,894	1,095	1,402	1,636
55	1,615	57,1	70,0	89,6	104,5	0,922	1,131	1,447	1,688
56	1,634	58,4	71,6	91,7	106,9	0,954	1,170	1,499	1,747
57	1,652	59,7	73,2	93,7	109,2	0,986	1,210	1,548	1,804
58	1,671	61,0	74,7	95,7	111,5	1,019	1,248	1,599	1,863
59	1,691	62,4	76,4	97,8	114,0	1,055	1,292	1,654	1,928
60	1,711	63,8	78,1	100,0	116,6	1,092	1,336	1,711	1,995
61	1,732	65,2	79,9	102,3	119,2	1,129	1,384	1,772	2,065
62	1,753	66,7	81,7	104,6	121,9	1,169	1,432	1,838	2,137
63	1,774	68,7	84,1	107,7	125,5	1,219	1,492	1,911	2,226
64	1,796	70,6	86,5	110,8	129,1	1,268	1,554	1,990	2,319
65	1,819	73,2	89,7	114,8	133,8	1,332	1,632	2,088	2,434
66	1,842	81,6	100,0	128,0	149,3	1,50	1,842	2,358	2,750

Endlich sei noch eine Zusammenstellung der Grade des Baumé-Aräometer nach Gerlach, der des rationellen nach Kolb und der (in England allgemein gebräuchlichen) nach Twaddle mitgetheilt.

Grade	Baumé'sches Aräometer nach Gerlach	Rationelles Aräometer $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$	Twaddle's Aräometer
1	1,0068	1,007	1,005
2	1,0138	1,014	1,010
3	1,0208	1,022	1,015
4	1,0280	1,029	1,020
5	1,0353	1,037	1,025
6	1,0426	1,045	1,030
7	1,0501	1,052	1,035
8	1,0576	1,060	1,040
9	1,0653	1,067	1,045
10	1,0731	1,075	1,050
11	1,0810	1,083	1,055
12	1,0890	1,091	1,060
13	1,0972	1,100	1,065
14	1,1054	1,108	1,070
15	1,1138	1,116	1,075
16	1,1224	1,125	1,080
17	1,1310	1,134	1,085
18	1,1398	1,142	1,090
19	1,1487	1,152	1,095
20	1,1578	1,162	1,100
21	1,1670	1,171	1,105
22	1,1763	1,180	1,110
23	1,1858	1,190	1,115
24	1,1955	1,200	1,120
25	1,2053	1,210	1,125
26	1,2153	1,220	1,130
27	1,2254	1,231	1,135
28	1,2357	1,241	1,140
29	1,2462	1,252	1,145

Grade	Baumé'sches Aräometer nach Gerlach	Rationelles Aräometer $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$	Twaddle's Aräometer
30	1,2569	1,263	1,150
31	1,2677	1,274	1,155
32	1,2788	1,285	1,160
33	1,2901	1,297	1,165
34	1,3015	1,308	1,170
35	1,3131	1,320	1,175
36	1,3250	1,332	1,180
37	1,3370	1,345	1,185
38	1,3494	1,357	1,190
39	1,3619	1,370	1,195
40	1,3746	1,383	1,200
41	1,3876	1,397	1,205
42	1,4009	1,410	1,210
43	1,4143	1,424	1,215
44	1,4281	1,438	1,220
45	1,4421	1,453	1,225
46	1,4564	1,468	1,230
47	1,4710	1,483	1,235
48	1,4860	1,498	1,240
49	1,5012	1,514	1,245
50	1,5167	1,530	1,250
51	1,5325	1,540	1,255
52	1,5487	1,563	1,260
53	1,5652	1,580	1,265
54	1,5820	1,597	1,270
55	1,5993	1,615	1,275
56	1,6169	1,634	1,280
57	1,6349	1,652	1,285
58	1,6533	1,671	1,290
59	1,6721	1,691	1,295
60	1,6914	1,711	1,300
61	1,7111	1,732	1,305
62	1,7313	1,753	1,310
63	1,7520	1,774	1,315
64	1,7731	1,796	1,320

Grade	Baumé'sches Aräometer nach Gerlach	Rationelles Aräometer $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$	Twaddle's Aräometer
65	1,7948	1,819	1,325
66	1,8171	1,842	1,330
67	1,8398	—	1,335
68	1,8632	—	1,340
69	1,8871	—	1,345
70	1,9117	—	1,350
71	1,9370	—	1,355
72	1,9629	—	1,360
73	1,9895	—	1,365
74	2,0167	—	1,370
75	2,0449	—	1,375
76	—	—	1,380
77	—	—	1,385
78	—	—	1,390
79	—	—	1,395
80	—	—	1,400
81	—	—	1,405
82	—	—	1,410
83	—	—	1,415
84	—	—	1,420
85	—	—	1,425
86	—	—	1,430
87	—	—	1,435
88	—	—	1,440
89	—	—	1,445
90	—	—	1,450
91	—	—	1,455
92	—	—	1,460
93	—	—	1,465
94	—	—	1,470
95	—	—	1,475
96	—	—	1,480
97	—	—	1,485
98	—	—	1,490
99	—	—	1,495

Grade	Twaddle's Aräometer	Grade	Twaddle's Aräometer	Grade	Twaddle's Aräometer
100	1,500	124	1,620	148	1,740
101	1,505	125	1,625	149	1,745
102	1,510	126	1,630	150	1,750
103	1,515	127	1,635	151	1,755
104	1,520	128	1,640	152	1,760
105	1,525	129	1,645	153	1,765
106	1,530	130	1,650	154	1,770
107	1,535	131	1,655	155	1,775
108	1,540	132	1,660	156	1,780
109	1,545	133	1,665	157	1,785
110	1,550	134	1,670	158	1,790
111	1,555	135	1,675	159	1,795
112	1,560	136	1,680	160	1,800
113	1,565	137	1,685	161	1,805
114	1,570	138	1,690	162	1,810
115	1,575	139	1,695	163	1,815
116	1,580	140	1,700	164	1,820
117	1,585	141	1,705	165	1,825
118	1,590	142	1,710	166	1,830
119	1,595	143	1,715	167	1,835
120	1,600	144	1,720	168	1,840
121	1,605	145	1,725	169	1,845
122	1,610	146	1,730	170	1,850
123	1,615	147	1,735		

Die Densimeter[1]) von Fleischer (Dingl. polyt. Journ. 222, 159), welche in neuerer Zeit mit Recht Anklang und Einführung finden, schliessen gleichfalls die lästigen Ungleichartigkeiten aus und sind sehr bequem und sicher zu handhaben. Man liest das specifische Gewicht direct ab, indem man den Graden nur 1 vorsetzt. Da die Instrumente in halbe Grade getheilt sind, so kann man das specifische Gewicht auf drei Decimalen erkennen. Sechsundsechziggrädige Säure (1,840 specif. Gew.) zeigt an dem Densimeter 84°, sechziggrädige (1,700 specif. Gew.) 70°.

Volumetrische Bestimmung. Bezüglich dieser sei auf die Lehr- und Handbücher der allgemeinen Analyse, auch auf Lunge, Sodaindustrie I, 40 ff. verwiesen.

[1]) Von Primavesi (Magdeburg) und Geissler's Nachfolger (Bonn) zu beziehen.

2) Bestimmung der in einer Schwefelsäure vorhandenen Verunreinigungen. a) *Nichtflüchtige Verbindungen.* Man verdünnt eine grössere Menge (bis 500 g) mit Wasser und schlägt den bekannten Gang der quantitativen Analyse ein.

b) *Flüchtige Verbindungen.* Schweflige Säure (die selten zugegen) wird mittelst Jodlösung (Bunsen) bestimmt. Den Gehalt an Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs ermittelt man wie bei der „Nitrose" (S. 424) beschrieben ist.

Kiesabbrände und sonstige metallische Röstproducte. Diese werden, wie bei den Kiesen (S. 410) oder in dem metallurgischen Theile dieses Buches beschrieben ist, untersucht. Man mengt etwa 1 g der Abbrände mit 5 g eines Gemisches von 4 Thln. wasserfreiem Natriumcarbonat und 1 Thl. Kaliumnitrat, überdeckt das Gemenge mit einer Schicht des gleichen Gemisches, schmilzt u. s. w.

Nach Lunge soll man bei Benutzung des Königswasserverfahrens (Anwendung der höchst feingepulverten Abbrände) die Bestimmung in wenig mehr als einer Stunde beendigen können.

2) Vitriolöl (rauchende Schwefelsäure).

Die rauchende Schwefelsäure kommt als eine Lösung von Pyroschwefelsäure in gewöhnlicher (englischer), in neuerer Zeit häufig auch in starrer Form als sogenanntes „festes Vitriolöl" in den Handel. Das flüssige Oleum wird (da man nach dem specifischen Gewichte verkauft) häufig mit Glaubersalz verfälscht. Es enthält natürlich ausserdem alle die Verunreinigungen, welche in der bei der Fabrikation vorgelegten gewöhnlichen Schwefelsäure vorhanden waren. Wir begnügen uns damit, im Folgenden eine (von Herrn Prof. Gnehm gelieferte) Tabelle mitzutheilen, in der sich mit Hülfe des durch Titration (oder auf gewichtsanalytischem Wege) gefundenen Werthes der Gehalt an Trioxyd ablesen lässt.

In neuerer Zeit hat Fürstenau (Chem. Ztg. 1880, 18) eine ähnliche, aber nicht so ausführliche Tabelle entwickelt und mitgetheilt.

Durch Titration als SO_3 gefunden	Das Oleum enthält in 100 Gewthln.		Durch Titration als SO_3 gefunden	Das Oleum enthält in 100 Gewthln.	
	$SO_2(OH)_2$	SO_3		$SO_2(OH)_2$	SO_3
81,6326	100	0	87,8775	66	34
81,8163	99	1	88,0612	65	35
82,0000	98	2	88,2448	64	36
82,1836	97	3	88,4285	63	37
82,3674	96	4	88,6122	62	38
82,5510	95	5	88,7959	61	39
82,7346	94	6	88,9795	60	40
82,9183	93	7	89,1632	59	41
83,1020	92	8	89,3469	58	42
83,2857	91	9	89,5306	57	43
83,4693	90	10	89,7142	56	44
83,6530	89	11	89,8979	55	45
83,8367	88	12	90,0816	54	46
84,0204	87	13	90,2653	53	47
84,2040	86	14	90,4489	52	48
84,3877	85	15	90,6326	51	49
84,5714	84	16	90,8163	50	50
84,7551	83	17	91,0000	49	51
84,9387	82	18	91,1836	48	52
85,1224	81	19	91,3673	47	53
85,3061	80	20	91,5510	46	54
85,4897	79	21	91,7346	45	55
85,6734	78	22	91,9183	44	56
85,8571	77	23	92,1020	43	57
86,0408	76	24	92,2857	42	58
86,2244	75	25	92,4693	41	59
86,4081	74	26	92,6530	40	60
86,5918	73	27	92,8367	39	61
86,7755	72	28	93,0204	38	62
86,9591	71	29	93,2040	37	63
87,1428	70	30	93,3877	36	64
87,3265	69	31	93,5714	35	65
87,5102	68	32	93,7551	34	66
87,6938	67	33	93,9387	33	67

Durch Titration als SO_3 gefunden	Das Oleum enthält in 100 Gewthln.		Durch Titration als SO_3 gefunden	Das Oleum enthält in 100 Gewthln.	
	$SO_2(OH)_2$	SO_3		$SO_2(OH)_2$	SO_3
94,1224	32	68	97,2448	15	85
94,3061	31	69	97,4285	14	86
94,4897	30	70	97,6122	13	87
94,6734	29	71	97,7959	12	88
94,8571	28	72	97,9795	11	89
95,0408	27	73	98,1632	10	90
95,2244	26	74	98,3469	9	91
95,4081	25	75	98,5306	8	92
95,5918	24	76	98,7142	7	93
95,7755	23	77	98,8979	6	94
95,9591	22	78	99,0816	5	95
96,1428	21	79	99,2653	4	96
96,3265	20	80	99,4489	3	97
96,5102	19	81	99,6326	2	98
96,6938	18	82	99,8163	1	99
96,8775	17	83	100	0	100
97,0612	16	84			

3) Salpetersäure.

Die Prüfung der Rohstoffe (Salpeter und Schwefelsäure) s. S. 414 u. 432. Die Controle des Betriebs sowie des Erzeugnisses beschränkt sich auf aräometrische Ermittelungen. Zu diesem Zweck seien die Tabelle von Kolb über den Gehalt der Salpetersäure (Bull. Soc. ind. de Mulhouse XXXVI, 412), sowie die von Goebel (Pol. Journal CCXX, 244) über die Zunahme des Volumgewichtes wärmerer Salpetersäure beim Erkalten auf 15° mitgetheilt.

Grad nach Baumé	Volum-Gewicht	100 Theile enthalten bei 0°		100 Theile enthalten bei 15°	
		$NO_2.OH$	N_2O_5	$NO_2.OH$	N_2O_5
0	1,000	0,0	0,0	0,2	0,1
1	1,007	1,1	0,9	1,5	1,3
2	1,014	1,2	1,9	2,6	2,2
3	1,022	3,4	2,9	4,0	3,4
4	1,029	4,5	3,9	5,1	4,4
5	1,036	5,5	4,7	6,3	5,4
6	1,044	6,7	5,7	7,6	6,5
7	1,052	8,0	6,9	9,0	7,7
8	1,060	9,2	7,9	10,2	8,7
9	1,067	10,2	8,7	11,4	9,8
10	1,075	11,4	9,8	12,7	10,9
11	1,083	12,6	10,8	14,0	12,0
12	1,091	13,8	11,8	15,3	13,1
13	1,100	15,2	13,0	16,8	14,4
14	1,108	16,4	14,0	18,0	15,4
15	1,116	17,6	15,1	19,4	16,6
16	1,125	18,9	16,2	20,8	17,8
17	1,134	20,2	17,3	22,2	19,0
18	1,143	21,6	18,5	23,6	20,2
19	1,152	22,9	19,6	24,9	21,3
20	1,161	24,2	20,7	26,3	22,5
21	1,171	25,7	22,0	27,8	23,8
22	1,180	27,0	23,1	29,2	25,0
23	1,190	28,5	24,4	30,7	26,3
24	1,199	29,8	25,5	32,1	27,5
25	1,210	31,4	26,9	33,8	28,9
26	1,221	33,1	28,4	35,5	30,4
27	1,231	34,6	29,7	37,0	31,7
28	1,242	36,2	31,0	38,6	33,1
29	1,252	37,7	32,3	40,2	34,5
30	1,261	39,1	33,5	41,5	35,6
31	1,275	41,1	35,2	43,5	37,3
32	1,286	42,6	36,5	45,0	38,6
33	1,298	44,4	38,0	47,1	40,4
34	1,309	46,1	39,5	48,6	41,7

Grad nach Baumé	Volum-Gewicht	100 Theile enthalten bei 0°		100 Theile enthalten bei 15°	
		$NO_2.OH$	N_2O_5	$NO_2.OH$	N_2O_5
35	1,321	48,0	41,1	50,7	43,5
36	1,334	50,0	42,9	52,9	45,3
37	1,346	51,9	44,5	55,0	47,1
38	1,359	54,0	46,3	57,3	49,1
39	1,372	56,2	48,2	59,6	51,1
40	1,384	58,4	50,0	61,7	52,9
41	1,398	60,8	52,1	64,5	55,3
42	1,412	63,2	54,2	67,5	57,9
43	1,426	66,2	56,7	70,6	60,5
44	1,440	69,0	59,1	74,4	63,8
45	1,454	72,2	61,9	78,4	67,2
46	1,470	76,1	65,2	83,0	71,1
47	1,485	80,2	68,7	87,1	74,7
48	1,501	84,5	72,4	92,6	79,4
49	1,516	88,4	75,8	96,0	82,3
49,5	1,524	90,5	77,6	98,0	84,0
49,9	1,530	92,2	79,0	100,0	85,71
50,0	1,532	92,7	79,5		
50,5	1,541	95,0	81,4		
51,0	1,549	97,3	83,4		
51,5	1,559	100,0	85,71		

Zunahme des Volumgewichts der Salpetersäure beim Erkalten (von Goebel).

Temperatur Grade C.	Zunahme beim Erkalten auf 15° Baumé	Temperatur Grade C.	Zunahme beim Erkalten auf 15° Baumé	Temperatur Grade C.	Zunahme beim Erkalten auf 15° Baumé
45,0	3,65	35,0	2,10	25,0	0,90
44,5	3,56	34,5	1,98	24,5	0,80
44,0	3,48	34,0	1,92	24,0	0,76
43,5	3,40	33,5	1,85	23,5	0,72
43,0	3,32	33,0	1,79	23,0	0,67
42,5	3,23	32,5	1,73	22,5	0,63
42,0	3,15	32,0	1,67	22,0	0,59
41,5	3,08	31,5	1,62	21,5	0,55
41,0	3,00	31,0	1,56	21,0	0,52
40,5	2,92	30,5	1,50	20,5	0,48
40,0	2,85	30,0	1,45	20,0	0,45
39,5	2,73	29,5	1,34	19,5	0,36
39,0	2,65	29,0	1,29	19,0	0,33
38,5	2,58	28,5	1,23	18,5	0,29
38,0	2,50	28,0	1,18	18,0	0,25
37,5	2,43	27,5	1,13	17,5	0,20
37,0	2,36	27,0	1,08	17,0	0,13
36,5	2,29	26,5	1,03	16,5	0,07
36,0	2,23	26,0	0,99	16,0	0,05
35,5	2,16	25,5	0,94	15,5	0,02

4) Salinenbetrieb.

Uebersicht. Der Salinenbetrieb ist den chemischen Industrien kaum zuzuzählen und soll hier daher nur ganz kurz behandelt werden [1]) (s. übrigens Cap. Sulfat und Soda).

Soolen. Abgesehen von den wenigen Fällen, in denen die genaue Analyse einer Soole (in gewöhnlicher Weise) vorzunehmen ist, handelt es sich lediglich um eine Betriebscontrole durch Ermittelung des specifischen Gewichts mit Hülfe von Aräometern; man bestimmt dadurch nur annähernd den Gehalt an fester Salzmenge (Rohsalz).

Man drückt den Gehalt der Soolen in verschiedener Weise aus. 1) Löthigkeit bedeutet den Procentgehalt, d. h. die Gewichtstheile Salz in 100 Gewichtstheilen Soole; 2) Pfündigkeit die Pfunde Rohsalz, Wasserpfündigkeit die Pfunde Wasser in einem Cubikfuss Soole; mit 3) Grädigkeit bezeichnet man die Gewichtstheile Wasser, welche einen Gewichtstheil Salz auflösen. Eine sechzehngrädige Soole ist demnach eine solche, in welcher 1 Gewthl. Natriumchlorid von 16 Thln. Wasser in Lösung erhalten wird.

Da das specifische Gewicht niemals proportional dem Gehalte einer Soole an Natriumchlorid ist, so sind Correctionen vorzunehmen, die man bei Soolen aus der gleichen Quelle mit Hülfe von Tabellen, die für diese Soole berechnet sind und dann ein blosses Ablesen gestatten, anbringt. Für gleichen Procentgehalt und bei gleichem an Basen erhöhen die schwefelsauren Salze das specifische Gewicht der Lösungen mehr als die Jodsalze, diese mehr als die Bromsalze, diese mehr als die Chlorsalze und diese noch mehr als die salpetersauren Salze. Bei gleicher Säure erhöhen das specifische Gewicht am meisten Aluminiumsalze, dann folgen Magnesium-, Calcium-, Natrium-, Kalium- und Ammonsalze.

Man unterscheidet Gewichts-Skalen- oder Procent- und Pfündigkeitsaräometer. Die letzteren sind die meist angewandten (siehe das S. 441 Gesagte).

Kochsalz. Fresenius (Quantitative Analyse, 6. Aufl. II, 314) empfiehlt zur Analyse des Kochsalzes folgenden Weg. Das Salz wird gleichförmig zerrieben und in ein mit einem Glasstopfen versehenes Pulverglas gebracht. Man wägt 10 g ab, löst sie in einem Becherglase durch Digestion mit Wasser auf, filtrirt die Flüssigkeit in einen 500 ccm fassenden Messkolben und wäscht den meistens bleibenden geringen Rückstand vollkommen aus, zuletzt füllt man den Kolben bis zum Theilstrich mit Wasser an und schüttelt. Bleiben beim Auflösen kleine, feste, weisse Körner von Gyps zurück, so bringt man dieselben in eine Reibschale, reibt

[1]) Eine ausführliche Zusammenstellung findet sich in Stohmann-Kerl's (Muspratt's) Handbuch der technischen Chemie, 3. Aufl. V, 96 ff.

sie fein, setzt Wasser zu, giesst nach geeigneter Digestion klar aufs Filter ab, reibt aufs Neue fein u. s. w. bis zur vollständigen Lösung alles Löslichen. Den getrockneten unlöslichen Rückstand glüht und wägt man und unterwirft ihn dann einer qualitativen Prüfung, die sich namentlich auch darauf zu erstrecken hat, ob der Rückstand gänzlich frei von Gyps ist. In der Hauptlösung bestimmt man in abgemessenen 50 ccm das Chlor, in weiteren 150 ccm die Schwefelsäure, in weiteren 150 ccm Calcium und Magnesium. Weitere 50 ccm werden in einer Platinschale mit etwa $^1/_2$ ccm reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt; man dampft ab und glüht. Der neutrale Rückstand enthält die schwefelsauren Salze des Natriums, Calciums und des Magnesiums; zieht man davon die oben gefundenen Mengen der beiden letzteren ab, so findet man die des Natriumsulfats.

Man bestimmt ferner endlich in einer neu abgewogenen Menge des Salzes das Wasser.

Sollten Brom, oder andere Substanzen, die nur in höchst geringen Spuren im Kochsalz vorkommen, bestimmt werden, so hat der Gang darauf natürlich Rücksicht zu nehmen.

Kochsalzanalysen finden sich zusammengestellt in Lunge's Sodaindustrie II, 36 ff.

---

5) Stassfurter Industrie[1]).

Uebersicht. Meist werden sowohl im Rohstoff als im Erzeugniss nur der Gehalt an Kaliumchlorid, häufig auch der an Wasser ermittelt. Bestimmungen von Schwefelsäure, Chlor, Calciumsulfat u. s. w. führt man nur gelegentlich, solche von Brom nur selten aus. Die analytische Aufsicht im Betrieb beschränkt sich gleichfalls auf den Kaliumchloridgehalt und zwar in 1) den Rückständen beim Rohsalzlösen, 2) dem beim Rohsalzlösen fallenden, Gyps und Kieserit enthaltenden, Schlamm, 3) dem sogenannten Bühnensalz, welches sich beim Eindampfen der Laugen ausscheidet, 4) den sogenannten Endlaugen, welche als erschöpft die Fabriken verlassen. Da diese vier Abfallerzeugnisse die Verlustquellen ausmachen, so müssen sie stets controlirt werden. Calciumsulfat und Magnesiumsalze pflegt man nur soweit zu bestimmen, als sie in Lösung gehen und zwar nach den gewöhnlichen analytischen Methoden. Dabei ist zu

---

[1]) Ref. ist Hrn. Generaldirector Dr. Borsche (Stassfurt) für gefällige Auskunft sehr verpflichtet.

beachten, dass das geglühte wasserfreie Magnesiumsulfat in den Düngesalzen sich erst nach längerem Kochen löst[1]).

Ausführung der Analysen[2]). *Wasser.* Zu diesem Zwecke kann man Chlorkalium einfach glühen. Handelt es sich um Düngesalze, die zuweilen Magnesiumchlorid enthalten, welches beim Glühen Salzsäure abgeben würde, so muss man die Probe vor dem Glühen mit einer Schicht von reinem, gut ausgeglühtem, gebranntem Kalk bedecken, welcher die Salzsäure zurückhält.

Kaliumchlorid. Dasselbe wird jetzt allgemein als Kaliumplatinchlorid bestimmt. Es werden zu diesem Zweck 10 g der sorgfältig zerriebenen und gemischten Probe mit destillirtem Wasser in einem Halbliterkolben gelöst, dann wird bis zur Marke aufgefüllt, worauf man von der gut durchgeschüttelten Lösung 10 ccm in eine kleine flache Porcellanschale abpipettirt, nach Zusatz einer genügenden Menge möglichst neutraler und auch kein Chlorür enthaltender Platinchloridlösung auf dem Wasserbade fast zur Trockne verdampft, nach dem Erkalten mit achtundneunzigprocentigem Alkohol übergiesst, den Niederschlag auf einem bei 110° getrockneten und zwischen Uhrgläsern gewogenen Filter sammelt und mit Alkohol von gleicher Stärke auswäscht, er wird dann ebenfalls bei 110° getrocknet und zwischen denselben Uhrgläsern gewogen. Um das so erhaltene Gewicht des Kaliumplatinchlorids auf Kaliumchlorid zu berechnen, multiplicirt man mit 0,30507; um den Procentgehalt zu finden, multiplicirt man mit 50 und dividirt durch die angewandte Substanzmenge. Gelegentlich vorkommende Differenzen sind fast stets auf Verunreinigungen des Platinchlorids entweder durch Chlorür oder durch Salpetersäure zurückzuführen. Man muss dasselbe deshalb vor dem Gebrauche mit chemisch reinem Kaliumchlorid auf seine Reinheit prüfen. Auch die Filter müssen vor dem Trocknen mit Alkohol behandelt werden, da derselbe häufig erhebliche Mengen von Extractivstoffen auszieht.

Enthält die zu untersuchende Substanz Sulfat, so werden ebenfalls etwa 10 g genau abgewogen, in kochendem Wasser gelöst, worauf man die Schwefelsäure mit einem möglichst geringen Ueberschuss von Bariumchlorid ausfällt. Man lässt die Lösung mit dem Niederschlage zusammen erkalten, verdünnt auf genau 500 ccm, schüttelt gut durch, filtrirt einen

[1]) Im Handel wird für die Preisbestimmung des Chlorkaliums ein Gehalt von 80 Proc. (an Kaliumchlorid) zu Grunde gelegt, wahrscheinlich weil in der Salpeterfabrikation 100 Thle. Kaliumnitrat 80 Thle. Kaliumchlorid erfordern.

Für einzelne Zwecke, z. B. für die Fabrikation von Potasche und chlorsaurem Kalium bedingt man neben einem Minimalgehalte an Kaliumchlorid einen Maximalgehalt an Natriumchlorid (z. B. 1 bis 3 Proc.).

[2]) Eine Methode der genauen Untersuchung der Stassfurter Salze findet sich Fresenius, quantitative Analyse, 6. Aufl. II, 289 ff.; daselbst (S. 292 ff.) ist auch ein beachtenswerthes Verfahren der Wägung des Kaliumplatinchlorids mit Umgehung eines gewogenen Filters bei blossen Gehaltsbestimmungen mitgetheilt.

Theil, pipettirt von dem Filtrat 10 ccm ab und verfährt mit diesem dann genau wie vorher.

In neuerer Zeit hat Precht (Ztschr. f. analyt. Chem. 18, 509) bemerkenswerthe Mittheilungen über die Bestimmung des Kaliumchlorids in den Stassfurter Salzen gemacht. Er verfährt etwas abweichend von dem oben mitgetheilten Verfahren und zwar wie folgt:

Darstellung des Platinchlorids. Bei der Wiedergewinnung des Platins aus den bei den Analysen erhaltenen alkoholischen Waschflüssigkeiten bildet sich beim Eindampfen durch die Gegenwart freien Platinchlorids entzündliches Platinchlorid ($C_2H_4PtCl_2$), welches durch Kaliumchlorid und Salmiak nicht mehr gefällt wird, und ausserdem scheidet sich, entsprechend der vorhandenen Menge Platinchlorür, ein im trocknen Zustande explosives Pulver ab, welches von der Einwirkung des Platinchlorürs auf Alkohol herrührt. Man reducirt daher die siedende alkoholische Platinlösung durch Natriumcarbonat und trägt gleichzeitig das zu reducirende Kaliumplatinchlorid allmälig in die im Reduciren begriffene Flüssigkeit ein, wobei dasselbe bei genügend vorhandener Menge von Natriumcarbonat ebenfalls reducirt wird. Das reducirte Platin wird durch Decantation mit Salzsäure und Wasser vollkommen von Schwefelsäure und Kaliumsalzen befreit. Kalilauge als Reductionsmittel verwandt, erschwert das Auswaschen sehr. Kaliumplatinchlorid allein wird am besten durch Natronlauge von 1,2 specif. Gewicht mit achtprocentigem Glycerin reducirt. — Der aus der alkoholischen Lösung reducirte Platinmohr enthält mehr oder weniger von der oben erwähnten verpuffenden Platinverbindung, die beim Trocknen auf dem Wasserbade verglimmt, am besten jedoch durch Ausglühen entfernt wird. Der aus Kaliumplatinchlorid mit Natronlauge und Glycerin erhaltene Platinmohr enthält diesen in Königswasser schwer löslichen Körper nicht, sondern löst sich leicht in Salpetersalzsäure; ein unlöslicher Rückstand kann aus Bariumsulfat oder aus Iridium bestehen, welches in geglühtem Zustande unlöslich ist. — Die Darstellung des Platinchlorids geschieht bei mässiger Wärme unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure. Die stark concentrirte Platinlösung enthält stets Chlorür, welches bei niederer Temperatur auf dem Wasserbade durch rauchende Salzsäure und wenig Salpetersäure in Chlorid übergeführt wird. Ueberschüssige Salpetersäure bedingt die Bildung von Stickoxydplatinchlorid und ist durch abwechselnden Zusatz von Salzsäure und Wasser fortzuschaffen. Das Stickoxydplatinchlorid, ein zerfliessliches pomeranzengelbes Krystallpulver, zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von salpetriger Säure, deren Auftreten ein scharfes Erkennungsmittel für diese Verbindung ist: $2NOCl, PtCl_4 + H_2O = 2HCl + PtCl_4 + N_2O_3$. — Gute Platinlösung soll möglichst frei von Salpetersäure, Salzsäure und Platinchlorür sein; es gelingt dies jedoch nur bei sorgfältiger und zeitraubender Arbeit. Gegenwart von Platinchlorür schadet mehr als die von Salpetersäure, welche letztere die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids um ein Geringes vermehrt, während das beim Verdünnen mit Wasser oder Alkohol sich theil-

weise abscheidende Platinchlorür dem Kaliumplatinchlorid sich beimengt. Werden iridiumhaltige alte Platingeräthe zur Darstellung des Platinchlorids verwendet, so geht Iridium mit in Lösung und man erhält braunes Platinchlorid, welches aussieht, als sei Platinchlorür darin gelöst. Da das Atomgewicht des Iridiums von dem des Platins nur wenig abweicht, durch Kaliumchlorid auch zuerst das Platin gefällt wird, so ist wenig Iridium in der Lösung nicht störend. Das verwendete Platinchlorid muss vollständig löslich in Alkohol sein und mit reinem Kaliumchlorid das berechnete Gewicht an Kaliumplatinchlorid liefern.

Bei der Analyse ist der Gehalt der Platinlösung annähernd mit Hülfe der folgenden Tabelle, welche den Gehalt an Platinchlorid in Procenten bei nebenstehendem specifischen Gewicht angiebt, leicht zur ermitteln.

Kaliumplatinchlorid löst sich in 42600 Thln. absoluten Alkohol, in 37300 Thln. Alkohol von 96 Gew.-Proc. und in 26400 Thln. Alkohol von 80 Proc.; dagegen enthält eine Lösung von $2\,NaCl.PtCl_4$ in absolutem Alkohol 48,3 Proc., wenn das Salz vorher entwässert war. Leicht löslich sind auch die entsprechenden Verbindungen des Magnesiums und Calciums, dagegen zersetzt sich die Bariumverbindung.

Proc. $PtCl_4$	Specif. Gew.	Proc. $PtCl_4$	Specif. Gew.	Proc. $PtCl_4$	Specif. Gew.
1	1,009	18	1,188	35	1,450
2	1,018	19	1,201	36	1,469
3	1,027	20	1,214	37	1,488
4	1,036	21	1,227	38	1,500
5	1,046	22	1,242	39	1,523
6	1,056	23	1,256	40	1,546
7	1,066	24	1,270	41	1,568
8	1,076	25	1,285	42	1,591
9	1,086	26	1,300	43	1,615
10	1,097	27	1,315	44	1,641
11	1,108	28	1,330	45	1,666
12	1,119	29	1,346	46	1,688
13	1,130	30	1,362	47	1,712
14	1,141	31	1,378	48	1,736
15	1,153	32	1,395	49	1,760
16	1,165	33	1,413	50	1,785
17	1,176	34	1,431		

Ausführung der Analyse. Hierbei wird die Fällung der Schwefelsäure in einem zu $^2/_3$ bis $^3/_4$ gefüllten Halbliterkolben bei 80° bis 90° in

einer Lösung vorgenommen, welche auf 1 Thl. Salz 0,5 Thle. Salzsäure enthält, indem man nach und nach zu der häufig zum Sieden erhitzten Flüssigkeit soviel Bariumchloridlösung hinzufügt, dass die Schwefelsäure genau gefällt wird. Man erhält krystallinisches, sich schnell absetzendes Bariumsulfat. Nun wird der Kolben abgekühlt und bis zur Marke gefüllt, dann wird soviel Wasser nachgegossen, als dem Volumen des in der Flüssigkeit vorhandenen Bariumsulfats entspricht, welches sich aus dem specifischen Gewichte 4,2 und aus den gebrauchten Cubikcentimetern Barytlösung ergiebt. Ein Ueberschuss von Bariumchlorid wird durch einige Tropfen Schwefelsäure beseitigt. Verwendet man eine Bariumchloridlösung von bekanntem Gehalt (am besten 104 g wasserfreies Salz im Liter), so kann man (bei den sich nahezu gleich bleibenden Producten der Kalisalzbergwerke — Kainit und Carnallit —) sofort die annähernd richtige Menge Bariumchlorid zusetzen und erzielt durch die dann folgende genaue Fällung gleichzeitig eine Schwefelsäurebestimmung.

Das Ausfällen der Schwefelsäure ist nicht in neutraler Lösung zulässig, weil in der trüben Lösung das Ende der Fällung nicht zu beobachten ist, noch mehr aber, weil das aus neutraler Lösung gefällte Bariumsulfat viel Kaliumsulfat niederschlägt, wodurch Abweichungen bis zu 1 Proc. hervorgerufen werden können. Eine geringe Menge Schwefelsäure darf zugegen sein, wenn die Lösung nicht vollständig zur Trockne verdampft wird.

Zur Fällung mittelst Platinchlorid nimmt man 0,2 bis 1 g Substanz, je nach dem Gehalte an Kaliumchlorid. Um Rechnungen zu vermeiden, ist es bequem, 15,281 g in 0,5 Liter zu lösen und 10 ccm zur Fällung zu verwenden, so dass jedes Milligramm Kaliumplatinchlorid 0,1 Proc. Kaliumchlorid, oder bei der Lösung von 17,847 g in gleicher Weise 0,1 Proc. Kaliumsulfat angiebt. Zur Erzielung grösserer Genauigkeit nimmt man vom bergmännisch gewonnenen Carnallit mit 16 Proc. Kaliumchlorid vortheilhaft 1 g (in 25 ccm einer Lösung von 20 g in $^1/_2$ l). Die Wägung geschieht am bequemsten auf einer kleinen Handwage, wozu man sich ein bestimmtes Gewicht für Kaliumchlorid und ein anderes für Kaliumsulfat von der angegebenen Schwere herstellen lässt. Precht bezog solche Gewichte von dem Mechaniker Westphal in Celle für 1,50 Mk.

Die mit genügender Menge von Platinchlorid versetzte Lösung wird auf dem Wasserbade so weit eingedampft, dass beim Erkalten die syrupdicke Flüssigkeit schnell in feinen Krystallen anschiesst; es sollen sich aber keine grösseren Krystalle von Natriumplatinchlorid bilden, da diese das Auswaschen sehr erschweren. Ist neben Kaliumplatinchlorid nur Natriumplatinchlorid vorhanden, so kann man mit Vortheil die Lösung vollständig bis zur Trockne verdampfen, um das Natriumplatinchlorid zu entwässern, wodurch eine grössere Löslichkeit desselben in absolutem Alkohol bedingt wird. Das Auswaschen geschieht in der Porcellanschale durch Decantiren mit absolutem Alkohol, wobei der Abdampfrückstand mit

einem gebogenen Glasstabe fein zerrieben wird. Die aus der Porcellanschale abgegossene Flüssigkeit wird durch ein gewogenes Filter filtrirt, wenn das Auswaschen beendet ist, wird das Kaliumplatinchlorid auf das Filter gebracht. Durch Reiben mit dem gebogenen Glasstabe entfernt man die letzte Spur Kaliumplatinchlorid von der Wandung der Porcellanschale. Das Filtriren geschieht stets mit Hülfe eines Saugapparates. Die zuerst aufgegossene Flüssigkeit, welche viel Platinsalze gelöst enthält, darf den Rand des Filters nicht berühren, weil dadurch das Auswaschen erschwert wird, was sich beim Trocknen des Filters durch einen gefärbten Rand zu erkennen giebt. In der Regel kann man annehmen, dass ein vollständiges Auswaschen mit 60 bis 70 ccm Alkohol in 10 Minuten erreicht wird. Eine Mischung von Alkohol und Aether ist unvortheilhaft, weil Natriumplatinchlorid in derselben sehr schwer löslich ist; wohl aber ist es zu empfehlen, mit heissem Alkohol auszuwaschen, da dieser die Natriumverbindung besonders leicht löst, das Platinchlorid aber nicht reducirt; ein Zusatz von Glycerin ist unbequem. Das Wägen des Kaliumplatinchlorids auf einem gewogenen Filter giebt genaue Resultate, wenn das Filter vor dem Gebrauch genügend lange (etwa 2 Stunden) bei 130° getrocknet wird. Das Filter mit dem Niederschlage, welcher mit absolutem Alkohol ausgewaschen ist, wird bei 130° in 15 bis 20 Minuten vollkommen trocken, eine spätere Wägung ergiebt keine Gewichtsabnahme. Das vielfach empfohlene Asbestfilter ist weniger vortheilhaft. Hat man wenig Kaliumchlorid (weniger als 2 Proc.) neben viel Natriumchlorid zu bestimmen (z. B. bei Steinsalzanalysen), so dampft man 10 bis 100 *g* mit einer Natriumplatinchloridlösung von bekanntem Gehalt ein, wodurch die Kaliumsalze gefällt werden. Das im Ueberschuss zugefügte Natriumplatinchlorid wird mit absolutem Alkohol ausgewaschen, worauf man im Filtrat das Platin durch Reduction abscheidet, auswäscht und wägt.

In neuester Zeit haben B. Corenwinder und G. Contamine (Compt. rend. LXXXIX, 907) eine bequeme und nach ihnen zuverlässige Methode zur Bestimmung des Kaliums in Handelsproducten veröffentlicht, bei der Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, die mit Natrium Verbindungen geben, welche in Alkohol unlöslich sind, nicht vorher beseitigt zu werden brauchen. Corenwinder und Contamine versetzen die Lösung des zu untersuchenden Salzes mit einem kleinen Ueberschuss von Salzsäure, dann mit Platinchlorid, bringen aufs Wasserbad, digeriren und waschen darauf mit Alkoholäther in bekannter Weise. Dann wird abfiltrirt und der Niederschlag auf dem Filter mit kochendem Wasser gelöst. Die so erhaltene Lösung wird langsam in eine kochende Lösung von Natriumformiat (ameisensaures Natrium) gegossen. Das dabei reducirte Platin filtrirt, wäscht, trocknet, glüht und wägt man.

. *Schwefelsäure.* Zur Bestimmung der Schwefelsäure in den Stassfurter Salzen verfährt Precht (Zeitschr. f. analyt. Chemie 18, 521)

folgendermaassen: Er verwahrt Normalbariumchloridlösung (104 g wasserfreies Salz in 1 l) mit einer 1 cm hohen Schicht Petroleumäther bedeckt, in einer hochstehenden, geschlossenen Flasche, aus der die Lösung von unten in die Bürette einfliesst. Besitzen die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe nicht mehr die zum Ausfliessen der Flüssigkeit erforderliche Tension, so lässt man durch Oeffnen eines Glasrohres mit Quetschhahn Luft einströmen, auf diese Weise schützt man die Lösung vor Verdunstung. Lässt sich in einer durch Thon etc. getrübten Lösung der Sulfate die Endreaction nicht direct erkenen, so fällt man nach einer vom Verfasser angewandten Modification der Wildenstein'schen Methode (S. 412) das überschüssig zugesetzte Bariumchlorid mit Kaliumchromatlösung von bekanntem Gehalt und titrirt den Ueberschuss des letzteren mittelst Eisenoxydulsalzlösung. Zu der mit Bariumchlorid gefällten Lösung setzt man 10 ccm Kaliumchromatlösung, von der 2 Vol. 1 Vol. Bariumchlorid entsprechen, neutralisirt mit Natronlauge bis die Farbe von Roth in Gelb umschlägt (Ueberschuss schadet nicht) und lässt abkühlen. Bei nicht genügend hervortretender Gelbfärbung setzt man nochmals 10 ccm Kaliumchromatlösung hinzu, bis die gelbe Farbe andauernd erscheint. Man füllt dann den Halbliterkolben bis zur Marke und titrirt 50 ccm eines filtrirten Theils der Lösung mit angesäuerter Eisenvitriollösung solcher Concentration, dass 10 Vol. derselben durch 1 Vol. Kaliumchromat oxydirt werden. Man lässt die Eisenoxydullösung zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Chromsäurelösung fliessen, bis die gelbe Farbe verschwindet und die grüne hervortritt. Die genaue Bestimmung geschieht durch Tüpfelprobe mit Kaliumferricyanid. Die Eisenvitriollösung wird wie Zinnchlorürlösung nach Fresenius (Quant. Anal., 6. Aufl., Bd. 1, S. 290) aufbewahrt. Die Berechnung ist einfach: $\frac{10\text{ ccm } FeO}{2}$ ergiebt den Ueberschuss der zugesetzten Bariumchloridlösung und jeder Cubikcentimeter der letzteren zeigt 40 mg SO_3 an. Diese Methode ist jedoch nur anwendbar, wenn keine Chromsäure reducirenden oder Eisenoxydul oxydirenden Substanzen zugegen sind. Sie eignet sich namentlich zur gleichzeitigen Vornahme einer grösseren Anzahl von Bestimmungen bei annähernd bekanntem Schwefelsäuregehalt.

Anhang. Bromfabrikation. Innerhalb derselben findet eine analytische Controle, da die in den dazu verwandten Endlaugen der Stassfurter Industrie enthaltenen kleinen Mengen Brom kaum verschieden sind, selten statt.

Bei Bestimmung des Broms wird nach der bekannten Differenzmethode verfahren, indem Silberbromid und -chlorid erst zusammen gefällt und gewogen, dann im Chlorstrome geglüht und wieder gewogen werden.

6) Kalisalpeter aus Chilisalpeter[1]).

Uebersicht[2]). Die Rohstoffe (Chilisalpeter und Chlorkalium) sowie das Erzeugniss (Kalisalpeter) werden durch Analyse, der Betrieb wird durch regelmässige Ermittelung des specifischen Gewichts aller Laugen und Waschwasser mittelst Beaumé'scher Aräometer beaufsichtigt.

Rohstoff. Chilisalpeter. *Uebersicht.* Der Chilisalpeter wird auf seinen Gehalt an Natriumnitrat, Natriumchlorid und Wasser untersucht. Die Menge der übrigen Verunreinigungen: Calcium-, Magnesium-, Aluminiumoxyd, Schwefelsäure, Jod, Sand und organische Substanzen, ist äusserst gering und kann ohne erheblichen Fehler zu durchschnittlich 0,5 Proc. angenommen werden.

Gehalt an Natriumnitrat. Derselbe beträgt im Durchschnitt 95 bis 97 Proc. und wird am schnellsten und sichersten auf indirectem Wege festgestellt, indem man nämlich Natriumchlorid und Wasser bestimmt, 0,5 Proc. für sonstige Verunreinigungen hinzuzählt und die Differenz als Natriumnitrat berechnet. Methoden, den Gehalt an Natriumnitrat durch Bestimmung der Salpetersäure, die aus dem Chilisalpeter abgeschieden wird, zu ermitteln, sind unsicher und erfordern meistens viel Zeit.

Gehalt an Natriumchlorid. Man titrirt mit Silberlösung und Bikaliumchromat als Indicator.

Gehalt an Wasser. Man trocknet bei 120° oder erhitzt sehr vorsichtig über einer kleinen Flamme bis zum Schmelzen des Salpeters. Bei etwas zu hoher Temperatur findet hierbei leicht eine schwache Zersetzung statt (durch alkalische Reaction der wässerigen Lösung der Schmelze zu erkennen).

Chlorkalium. Der Gehalt an Kaliumchlorid (durchschnittlich 83 bis 88 Proc.) wird in bekannter Weise mittelst Platinchlorid festgestellt (S. 449).

---

[1]) Verfasser ist Herrn Dr. Behagel von Adlerskron (Mühlheim a. Rh.) für gefällige Gewähr von Auskunft sehr verpflichtet.

[2]) S. a. Cap. Explosivstoffe und Handelsdünger, in denen die Untersuchung der hier besprochenen Verbindungen ausführlich abgehandelt ist.

Erzeugniss. Kalisalpeter[1]). *Uebersicht.* Der Kalisalpeter enthält meist nur 0,003 bis 0,005 Proc. Chlor (in Form von Natriumchlorid) — man pflegt eine Reinheit bis zu 0,01 Proc. Chlor zu garantiren —, 0,2 Feuchtigkeit und Spuren von mechanischen Verunreinigungen, sehr selten noch Spuren von Natriumnitrat und Magnesiumnitrat oder Magnesiumchlorid (bei dem wiederholten Laugen und Waschen des Rohsalpeters zur Entfernung des Natriumchlorids gehen die geringen in demselben vorhandenen Mengen schon mit den ersten Waschlaugen vollständig fort). — Chlor, Magnesium- und Natriumnitrat werden durch die sogenannten chemischen Salpeterproben bestimmt. Die sogenannten empirischen Salpeterproben pflegen in den deutschen Salpeterfabriken nicht angewandt zu werden und seien daher im Folgenden nur kurz charakterisirt.

Empirische Salpeterproben. 1. Die sogenannte schwedische Probe von Schwarz (Probe auf den Bruch) beruht darauf, dass geschmolzener Salpeter einen um so strahligeren Bruch zeigt, je reiner er ist. Schon $2^1/_2$ Proc. Natriumchlorid oder Natriumnitrat bewirken das Verschwinden des strahligen Gefüges; aber die Abnahme des letzteren ist dem Natriumchloridgehalt nicht proportional.

2. Die französische Methode von Riffault gründet sich auf die Thatsache, dass eine reine, bei einer bestimmten Temperatur gesättigte Salpeterlösung bei dieser Temperatur keinen Salpeter, sondern nur fremde Salze zu lösen vermag. Behandelt man daher eine grössere Menge der gegebenen Probe wiederholt mit reinen Salpeterlösungen, so drückt das Gewicht des zurückbleibenden Salpeters den Gehalt der Probe an Kaliumnitrat aus. Man findet denselben erfahrungsmässig stets um 2 Proc. zu hoch (durch Verdunstung von Wasser der Lösung beim Filtriren, Trocknen u. s. w.). Fehlerquellen liegen ausserdem darin, dass die im Salpeter etwa enthaltenen Verunreinigungen, welche sich nicht in Salpeterlösung lösen (z. B. mechanische Beimengungen) als reiner Salpeter gefunden werden, ferner dass eine gesättigte Salpeterlösung nach der Aufnahme von Natriumchlorid wahrscheinlich in Folge theilweiser Umsetzung ($NO_2.OK + NaCl = NO_2.ONa + KCl$) im Stande ist, neue Mengen von Salpeter aufzunehmen. Dadurch sind Schwankungen bis zu $2^1/_2$ Proc. bedingt.

3. Die österreichische Salpeterprobe von Huss gründet sich darauf, dass eine Salpeterlösung, sobald die Temperatur unter den Sättigungspunkt fällt, Krystalle abscheidet: 40 Theile Kaliumnitrat in 100 Theilen Wasser von 56,25° C. gelöst, beginnen bei 25,31° C. zu krystallisiren. 40 Theile eines zu prüfenden Salpeters, unter obigen Verhältnissen gelöst, werden sich bei einer um so viel niedrigeren Tempera-

[1]) Genaue analytische Untersuchung, s. Fresenius, quant. Analyse 6. Aufl. II, 293 ff.

tur abzuscheiden anfangen, als sie fremde Salze enthalten. Eine von Huss entworfene Tabelle gestattet, die Menge der letzteren aus der Temperatur, bei der die Krystallisation begonnen, abzulesen. Die Probe ist genau, wenn man das während des Lösens verdampfte Wasser wieder ersetzt, ferner die warme Lösung zur Entfernung unlöslicher Stoffe, welche die Krystallisation beschleunigen würden, rasch filtrirt und das Thermometer genau controlirt.

Chemische Salpeterprobe. Gehalt an Chlor. Auf dasselbe wird meist nur qualitativ mit Silbernitrat in einem Probirröhrchen geprüft, da bei einiger Uebung aus der Stärke der Trübung der Grad der Reinheit des Salpeters sicher beurtheilt werden kann. Nur (selten) wenn die Trübung verhältnissmässig stark ist, wird eine quantitative Chlorbestimmung vorgenommen. Durch Titriren mit Silbernitrat ist dies nicht möglich, da sich die Endreaction bei so grossem Ueberschusse von Kaliumnitrat, wie hier vorhanden, nicht mehr sicher erkennen lässt und immer erst dann deutlich eintritt, wenn bereits Silberlösung im Ueberschuss zugesetzt worden ist. Man würde daher stets zu viel Chlor finden und schlägt deshalb den gewichtsanalytischen Weg ein. Es werden zweckmässig 250 bis 500 g Kalisalpeter angewandt, da bei kleineren Mengen von Substanz eine genaue Bestimmung schwer zu erzielen ist.

Gehalt an Magnesiumsalzen. Man versetzt eine gesättigte Salpeterlösung (50 bis 100 g Salpeter) mit Ammoniak und Binatriumphosphatlösung (phosphorsaures Natrium). Da stets nur Spuren von Magnesiumsalzen vorhanden sind, so entsteht ein Niederschlag oft erst nach 12 Stunden.

Gehalt an Natriumnitrat. Die Prüfung auf dieses wird am besten nach Nöllner's Verfahren (Dingl. pol. Journ. 186 [1867], 333) mit Hülfe des Mikroskops ausgeführt. Man lässt zu diesem Zweck, um das Natriumnitrat in möglichst wenig Flüssigkeit zu concentriren, den Salpeter einige Stunden an der Luft stehen, wobei das Natriumnitrat zerfliesst und sich auf einem Trichter durch wenig Wasser vorwaltend auslaugen lässt. Man dampft die Lauge ein, lässt krystallisiren und die Krystalle abermals zur Zerfliessung des Natriumnitrats stehen, laugt wieder aus und so fort, bis man eine sehr natriumnitratreiche Flüssigkeit erhalten hat, die man krystallisiren lässt. Dabei giebt Kaliumsalpeter Prismen, Natriumsalpeter Rhomboeder, Kaliumchlorid und Natriumchlorid geben Würfel mit Treppen, die man, besonders mit dem Polarisationsmikroskop gesehen, deutlich unterscheiden kann.

Betrieb. *Aräometrische Bestimmungen.* Da die Laugen und Waschwasser ein um so geringeres specifisches Gewicht zeigen, je mehr sie sich einer mit nur einem Salze gesättigten Lösung nähern, so lässt sich aus der Abnahme des specifischen Gewichts der vom Salpeter, beziehungsweise Kochsalz nach einander ablaufenden Waschlaugen auch die Abnahme der beigemengten Salze bis auf den jedesmal gewünschten Procentsatz ver-

folgen. Wird z. B. zur Entfernung des Natriumchlorids aus dem Rohkalisalpeter, welches durchschnittlich noch 11 bis 13 Proc. vom Kaliumnitrat beträgt, der Rohkalisalpater zuerst mit kalt gesättigter Kalisalpeterlauge von nur etwa 2 Proc. Natriumchloridgehalt und 20° B. und zuletzt mit Wasser gewaschen, so braucht man dieses in der Regel nur so lange fortzusetzen, bis die ablaufende Lauge 20° B. oder weniger erreicht hat. Wenn, wie gewöhnlich, ein drei- bis viermaliges Waschen mit Lauge und ein einmaliges mit Wasser genügt, so zeigen die ablaufenden Laugen etwa folgende specifische Gewichte: Erste Lauge 40 bis 38° B., zweite 37 bis 34° B., dritte 30 bis 28° B., vierte 26 bis 24° B., fünfte 20 bis 17° B. Der Rohsalpeter enthält dann nur noch etwa 0,4 bis 0,2 Proc. Natriumchlorid und ist zum Raffiniren rein genug. Wird dann der durch Umlösen raffinirte Salpeter wie gewöhnlich noch zwei- bis dreimal mit Wasser gewaschen, bis die ablaufende Lauge etwa 12° B. zeigt, so beträgt der Gehalt des Salpeters an Natriumchlorid weniger als 0,01 Proc. Natriumchlorid. Das erste Waschwasser läuft dann mit etwa 27 bis 24° B. ab und enthält in 100 cbm 3,0 bis 2,0 g Natriumchlorid, das zweite mit 17 bis 15° B. und enthält 0,4 bis 0,2 g in 100 cbm, das dritte mit 12 bis 10° B., es enthält 0,05 g Natriumchlorid in 100 ccm. — Ebenso lässt sich aus der Beobachtung des specifischen Gewichtes der bezüglichen Waschlaugen erkennen, wann die Entfernung des Salpeters aus dem Kochsalz beendigt ist. Wird wie gewöhnlich das Kochsalz dreimal bei Siedhitze mit gesättigter und wenig Kaliumnitrat haltender Natriumchloridlauge ausgelaugt und zweimal mit Wasser gewaschen, so läuft das Waschwasser schliesslich heiss mit 25 bis 24° B. ab und das Kochsalz enthält dann nur noch 0,5 bis 0,3 Proc. Kaliumnitrat, es verliert davon noch durch Abtropfen während des Lagerns.

Endlich lässt sich aus dem specifischen Gewicht der Laugen auch die Richtigkeit des Verhältnisses der zur Umsetzung verwandten Rohmaterialien beurtheilen. Die kalte Mutterlauge, aus der der Kalisalpeter bereits auskrystallisirt ist, zeigt, wenn Chilisalpeter und Chlorkalium im richtigen Verhältniss gelöst wurden, 37 bis 38° B., war dagegen ein zu grosser Ueberschuss von Chilisalpeter genommen worden, so giebt sich dieses sofort durch ein höheres specifisches Gewicht (40 bis 43° B.) zu erkennen.

Mit der Zeit, je grösser die Menge der durch die Laugen gegangenen Rohstoffe (Chilisalpeter und Chlorkalium) ist, sammeln sich in ersteren alle in den Rohstoffen vorhanden gewesenen Verunreinigungen, wie Schwefelsäure-, Jod-, Calcium-, Magnesiumsalze (letztere bis zu 15 bis 30 Proc.) an und bewirken eine stete Zunahme des specif. Gewichtes der Mutterlaugen bis zu 40 bis 44° B., ohne dass ein Ueberschuss von Natriumnitrat in denselben vorhanden zu sein braucht.

Bestimmung des Kaliumnitrats im Kochsalz. Hierzu ist mit Vortheil die von Kubel modificirte Methode von Schulze

(Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd und Messen des letzteren) zu verwenden. Sie lässt sich rasch und bequem ausführen und giebt genaue, gut übereinstimmende Resultate.

Die Lösung des Kochsalzes wird zu diesem Zwecke in einer Kochflasche mit Gasableitungsröhre gekocht, bis alle Luft aus dem Apparate verdrängt ist, darauf füllt man durch eine Röhre in einer zweiten Oeffnung des Stöpsels der Flasche unter Vermeidung des Zutritts von Luft Eisenchlorürlösung und Salzsäure ein und kocht. Das hierbei entwickelte Stickoxyd wird in einer Messröhre über zehnprocentiger Natronlauge aufgefangen. Man kocht so lange, bis sich das Volumen des Stickoxyds nicht mehr vermehrt. Die mitgerissene Salzsäure wird von der Natronlauge zurückgehalten. (Kubel-Tiemann, Untersuchung von Wasser, S. 55, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1870, 401.)

7) Ammoniakverbindungen aus Gaswasser[1]).

Uebersicht[2]). Das von den Gasanstalten gelieferte Ammoniakwasser wird gewöhnlich nur in roher Weise mit dem Aräometer auf seinen Gehalt an Ammoniak geprüft. Von den Erzeugnissen untersucht man das Aetzammoniak auf seine Stärke und Reinheit, das schwefelsaure Ammoniak auf Abwesenheit von Ammoniumcyanid und -Sulfocyanid, da es hauptsächlich für die Landwirthschaft verwandt wird und diese Verunreinigungen Pflanzengifte sind.

Rohstoff. Gaswasser. Dasselbe enthält neben dem Hauptbestandtheile, den Ammoncarbonaten (Gehalt 0,3 bis 3 Proc.), kleine Mengen von Ammonhydrosulfid, -chlorid, -hyposulfit, -cyanid und -rhodanid. Die Prüfung geschieht gewöhnlich vermittelst der Beaumé-Spindel[3]), indem man hierbei einen Grad Beaumé einem Gehalte von etwa 0,6 Proc. NH_3 entsprechend annimmt. Da das Gaswasser wechselnde Mengen von Kohlenstoff- und Schwefelverbindungen enthält und das Mengenverhältniss der verschiedenen Bestandtheile kein feststehendes ist, so liefert diese Methode nur annähernde Werthe. Bei Verarbeitung von Gaswässern derselben Gasanstalt reicht jedoch die Bestimmung des specifischen Gewichts, wenn sie von Zeit zu Zeit durch eine Ammoniakbestimmung controlirt wird, aus. — Ein Verfahren zur genauen Analyse des Gaswassers s. Mohr, Titrirmethode, 5. Aufl., 474.

[1]) Verfasser ist Herrn Dr. B. Jaffé (Berlin) für gefällige Auskunftertheilung sehr verpflichtet.

[2]) S. a. Cap. Handelsdünger, wo die Untersuchung der Ammonsalze ausführlich abgehandelt ist.

[3]) Vergleiche S. 441.

Ammoniakbestimmung. Diese geschieht in bekannter Weise durch Titriren. Man muss dabei beachten, dass die Flüssigkeit nach dem Ansäuern bis zur vollständigen Verjagung des Kohlendioxyds im Kochen gehalten wird. Als Indicator ist alkoholische Corallinlösung sehr zu empfehlen. Sie gestattet viel schärfer als Lackmus die Farbenänderung in der gefärbten Flüssigkeit zu erkennen und lässt sich unverändert aufbewahren.

Bestimmung aller, auch der nicht alkalisch reagirenden Ammoniumsalze. Eine solche ist nur selten nöthig, da die Menge dieser Salze in den meisten Gaswässern überhaupt nicht bedeutend ist und bei Anwendung derselben Kohlen (zur Gasfabrikation) nur wenig wechselt. Sie geschieht in bekannter Weise durch Destillation des Gaswassers mit Kalkmilch, Auffangen des Destillates in Normalsäure und Zurücktitriren.

Erzeugniss beziehungsweise **Betrieb. Aetzammoniak.** Dieses prüft man auf seine Stärke mittelst des Aräometers. Das specifische Gewicht der verschiedenen im Handel verlangten Sorten schwankt zwischen 0,975 (8,5 Proc. NH_3) und 0,875 (32,5 Proc. NH_3). Hinsichtlich der Reinheit verlangt man von dem zu technischen Zwecken verwandten Producte, dass es farblos, klar und frei von Ammonhydrosulfid sei, auf welch' letzteres in bekannter Weise geprüft wird. Die reineren Sorten dürfen auch kein sogenanntes Empyreuma enthalten. Ist dieses dennoch der Fall, so färbt sich das Ammoniak beim Neutralisiren mit Schwefel- oder Salpetersäure grünlichgelb bis roth und zeigt nach dem Neutralisiren einen eigenthümlichen Geruch. Die ganz reinen Sorten endlich sollen absolut frei von Cyan und Chlor sein und dürfen daher nach dem Neutralisiren durch Silbernitrat nicht getrübt werden.

Schwefelsaures Ammoniak[1]). Die Bestimmung des Stickstoffs geschieht in den Fabriken häufig durch Verbrennen mit Natronkalk; das Verfahren ist aber schon deswegen ungenau, weil es mit zu geringer Menge Substanz ausgeführt wird und weil sich aus einem Posten von vielen Tonnen eine Probe von wenigen Decigrammen nicht genau ziehen lässt. Genauer verfährt man daher nach dem auf voriger Seite beschriebenen Verfahren: Austreiben des Ammoniaks aus einer bestimmten Menge durch Kochen mit Alkalilauge, Auffangen desselben in Normalsäure und Zurücktitriren.

Salmiak. Derselbe kommt krystallisirt, sublimirt und in Hutform in den Handel. Er wird auf nichtflüchtige Beimengungen (auch auf Metalle) in bekannter Weise geprüft. — Der sublimirte Salmiak ist reiner als der auf anderem Wege gewonnene.

[1]) S. d. nähere im Cap. „Handelsdünger".

Kohlensaures Ammoniak (von wechselnder Zusammensetzung). Es wird auf Schwefelsäure, Salzsäure, nichtflüchtige Beimengungen (Kalk, Blei) und Hyposulfit, auf letztere durch Versetzen mit Essigsäure und Silbernitrat (bei Gegenwart von Hyposulfit entsteht ein weisser, sich bald schwärzender Niederschlag) geprüft.

---

8) Sulfat[1]).

Uebersicht. *Rohstoff.* Bezüglich des Kochsalzes und der Schwefelsäure (auch Rückstände von der Salpeter- und Salzsäurefabrikation, Pfannenstein der Salinen u. s. w. werden mitunter verwandt) sei auf die betreffenden Artikel verwiesen. Im Kochsalz ist der Gehalt an Calciumsulfat, der oft auf 8 Proc. steigt, sehr störend, die Schwefelsäure wird als ungereinigte Kammer-, Pfannen- und Thurmsäure, 59 bis 60° B. stark, verwandt.

Betrieb. Siehe Capitel Salzsäure.

Erzeugniss. Bei Untersuchung des Sulfates für den eigenen Gebrauch (zur Sodafabrikation) wird meist nur der Gehalt an freier Säure[2]) beziehungsweise Mononatriumsulfat und an Natriumchlorid ermittelt. In Sulfat für den Verkauf (zur Glasfabrikation etc.) werden freie Säure, Wasser, Eisen (dasselbe ist als Ferro- und als Ferrisulfat vorhanden), Sand, Chlor und Calciumoxyd beziehungsweise Calciumsulfat bestimmt.

Erzeugniss. *Uebersicht.* Das Sulfat für den Verkauf stellt eine gelbliche, grünlich weisse, oft rein weisse, mehr oder weniger feinkörnige Masse dar, welche häufig mit grösseren, geschmolzenen Klumpen durchsetzt ist, die vielfach Natriumchlorid enthalten, oft fast ganz daraus bestehen. Je feinkörniger ein Sulfat ist, desto besser ist es daher in der Regel. Eine schmutzig graue Farbe und körnig gesinterte Beschaffenheit zeigt unvollständige Umwandlung des Kochsalzes an. — Der Gehalt schwankt zwischen 93 und 99 Proc. Binatriumsulfat, 0,6 und 2,5 Proc. freier Schwefelsäure, 0,8 und 1,2 Proc. Calciumsulfat, 0,1 und 2,6 Proc. Natriumchlorid, 0,2 und 4,5 Proc. Wasser, 0,1 und 0,5 Proc. in Säuren

---

[1]) Nach Lunge's Handbuch der Sodaindustrie, vergl. die Anmerkung S. 405.

[2]) Unter „freier Säure" versteht man meist nicht nur die geringe Menge Schwefelsäure im Sulfat, welche durch Neutralisiren mit Normalalkali angezeigt wird, sondern auch die an Aluminium und Eisen gebundene. Man berechnet sie gewöhnlich als Schwefeltrioxyd.

Unlöslichem; das Sulfat enthält ausserdem wechselnde (kleine) Mengen von Eisen-, Aluminium-, mitunter auch von Magnesiumsulfat. Als Grenze für die Brauchbarkeit von Sulfat bezeichnet Lunge einen Gehalt von 1 Proc. an Natriumchlorid und $1^1/_2$ Proc. an freier Säure (als SO_3 berechnet), doch dürfen beide nicht gleichzeitig vorhanden sein.

Eigenschaften u. s. w. des Sulfates für die Sodafabrikation siehe Seite 469.

Eine Zusammenstellung von Analysen von Sulfat siehe Lunge, Sodaindustrie II, 10.

Untersuchung von Sulfat für die Sodafabrikation. Zur Ermittelung der freien Säure pflegt man genau 10 g Sulfat abzuwägen, dieselben in 200 ccm warmen Wassers zu lösen, darauf mittelst Pipette 20 ccm (= 1 g Sulfat) herauszunehmen und mit Normalnatronlösung zu titriren.

Zur Bestimmung des Natriumchloridgehaltes neutralisirt man eine zweite Probe durch Zusatz der oben gefundenen Menge Normalnatronlösung und titrirt mit Silberlösung (Bikaliumperchromat als Indicator).

Untersuchung von Sulfat für den Verkauf[1]). Hierfür befinden sich drei Verfahren in den Fabriken im Gebrauch. (In manchen westenglischen Fabriken werden nach Lunge nur freie Säure und Natriumchlorid bestimmt, man berechnet 0,75 Proc. für Kieselsäure und Eisenoxyd und betrachtet den Rest als Binatriumsulfat. Der oft erhebliche, bei Siedesalz 1 Proc., bei Steinsalz noch mehr betragende Calciumgehalt wird also gar nicht berücksichtigt.)

Erstes Verfahren. Um die Summe der freien Säure und des Wassers zu ermitteln, glüht man 10 g Sulfat in einer Porcellanschale unter Zusatz von etwas Ammoncarbonat und wägt zurück. Die Säure für sich wird in einer frischen, nicht geglühten Probe acidimetrisch (wie oben) bestimmt. Die Menge des Eisens ermittelt man, indem das geglühte Sulfat in Wasser aufgelöst und der Rückstand abfiltrirt wird, man wägt ihn, behandelt mit Salzsäure und bestimmt das Eisen wie gewöhnlich (fast immer ohne Rücksicht auf etwa in kleinen Mengen vorhandenes Aluminiumtrihydroxyd); der bei der Behandlung des obigen Rückstandes mit Salzsäure bleibende Rest gilt als Sand. In dem ersten Filtrate werden Chlor und Calcium, ersteres durch Titration, letzteres als Oxalat bestimmt.

Zweites Verfahren. Um das Glühen und damit etwaige Salzsäureverluste zu vermeiden, trocknet man zur Wasserbestimmung bei 100°, wägt, löst dann zur Ermittelung des Rückstandes in Wasser, bestimmt das Gewicht des Rückstandes (Sand und etwas Eisenoxyd) und

[1]) Genaue analytische Untersuchung s. Fresenius, quant. Analyse 6. Aufl. II, 315.

in verschiedenen Theilen der Lösung (nachdem dieselbe auf ein bestimmtes Volum gebracht ist) freie Säure, Chlor, Calcium, Eisen u. s. w.

Drittes Verfahren. De Koninck's Methode (Revue universelle XXXV, 366; XXXIX, 394; Chem. News XXXIII, 252; Kerl-Stohmann, 3. Aufl., V, 298). 50 g Sulfat werden aufgelöst, die Lösung wird in einen Literkolben filtrirt; den Rückstand wäscht man aus und glüht ihn dann. Zur Bestimmung der freien Säure werden vom Filtrate, welches auf 1 l gebracht ist, 300 ccm mit Ammoniak titrirt. Man setzt davon zu, bis die durch Lackmus geröthete Flüssigkeit sich bläut und das Eisentrihydroxyd sich niederzuschlagen beginnt; man setzt dann noch etwas mehr Lackmustinctur zu und wieder titrirte Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit eben röthlich erscheint. — Aluminium und Eisen werden in 200 ccm der Lösung nach Zusatz von Chlor- oder Bromwasser durch Fällen mit Ammoniak bestimmt, das Calcium in dem Filtrat davon durch Ammonoxalat. Man bestimmt auch wohl Aluminium, Eisen und Calcium zusammen. Der Chlorgehalt beziehungsweise der an Natriumchlorid wird in 100 ccm durch Titriren mit Silbernitratlösung ermittelt, wobei man die Wirkung der freien Säure durch Boraxlösung neutralisirt. Da de Koninck die Wasserbestimmung durch Erhitzen auf 100° für ungenau hält, weil bei dieser Temperatur noch Wasser zurückgehalten werde und das Mononatriumsulfat (sogen. Bisulfat) schon auf das Kochsalz unter Entbindung von Salzsäure einwirke, so bestimmt er das Wasser indirect und zwar durch Erhitzen von 2 g Sulfat im bedeckten Platintiegel bis zum Schmelzen, wobei Wasser, Schwefelsäure und Salzsäure fortgehen. Von dem Verluste zieht er erstens die „freie" Schwefelsäure ab und rechnet ferner auf 1 g beim Glühen durch Schwefelsäure zersetztes Natriumchlorid 0,214 g zu, da durch die Zersetzung von 2 Na Cl = 117 Theilen statt $SO_2(OH)_2$ = 98 Theilen nur 2 HCl = 73 Theile Salzsäure entwichen, also 98 — 73 = 25 Theile demnach auf 1 g NaCl $\frac{25}{117}$ = 0,214 g Verlust zu wenig erhalten sind.

9) Salzsäure[1]).

Uebersicht. Ueber die Rohstoffe zur Fabrikation der Salzsäure, welche bis jetzt bekanntlich als Nebenproduct bei der Darstellung von Sulfat gewonnen wird, siehe das letztere. Innerhalb des Betriebs wird auf die Stärke der Säure und die Vollständigkeit der Condensation

[1]) Nach Lunge's Handbuch der Sodaindustrie. S. d. Anmerkung S. 405.

geprüft. Im fertigen Erzeugniss bestimmt man den Gehalt der Säure und untersucht auf Verunreinigungen.

Betrieb. *Uebersicht.* Das Pfannengas soll bis auf $^1/_2$ oder 1 Proc., und zwar als starke Säure gewonnen werden. Das Muffelgas sowie das Gas aus offenen Flammöfen wird, das erstere häufig, das letztere stets mit Hülfe eines Waschthurmes, und daher zum Theil in Gestalt schwacher Säure, erhalten.

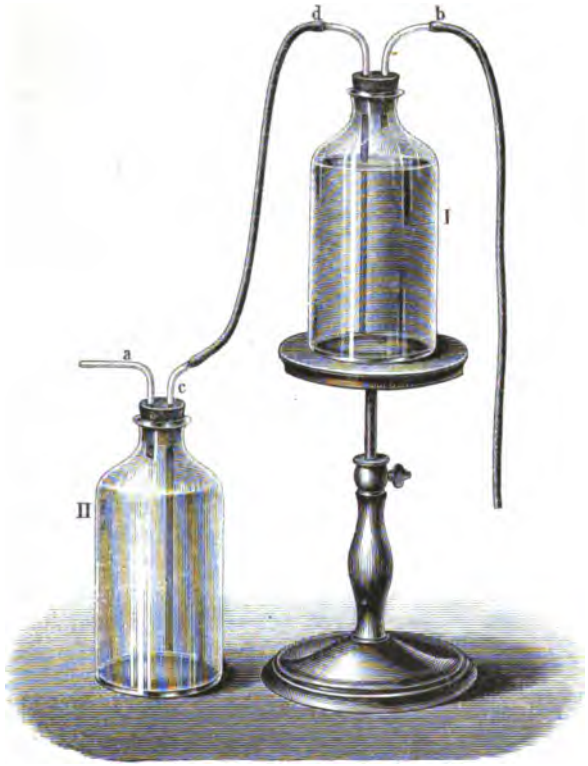
Prüfung auf Stärke der Säure. Die aus den Thürmen beziehungsweise Trögen oder Bonbonnes abfliessende Säure muss für den Verkauf im Sommer 19 bis 20° B., im Winter 21 bis 22° B. zeigen; für den eigenen Verbrauch (Chlorfabrikation) macht man häufig Säure von nur 15 bis 18° B. Man pflegt nur einige Mal des Tages Proben zu nehmen und unter Berücksichtigung der Temperatur mit dem Aräometer (Tabelle S. 467) zu prüfen. Lunge empfiehlt, die aus den Apparaten abfliessende Säure durch einen Glascylinder fliessen zu lassen, in welchem sich ein Aräometer befindet, so dass man unausgesetzt und ohne Weiteres die Stärke beurtheilen kann.

Prüfung auf Vollständigkeit der Condensation.

Entnahme der Proben. In England, wo in Folge der „Alkali-Act" die Menge der nicht condensirten Salzsäure controlirt wird, bedienen sich die Fabrikeninspectoren zur Entnahme der Proben sogenannter „Fingerpumpen", d. h. kleiner Kautschukbirnen, welche beim Zusammenpressen annähernd gleiche Raummengen ausgeben. Lunge befürwortet die Messung der entweichenden Gase und die ständige Prüfung eines bestimmten Theiles derselben. Er empfiehlt, an Stelle der Fingerpumpen, den folgenden Apparat, Fig. 90. Derselbe besteht aus zwei Glasflaschen I und II, von circa $2^1/_2$ l Inhalt, mit guten Kork- oder noch besser Kautschukstöpseln, welche zweimal durchbohrt sind. In jedem Stöpsel steckt ein dicht unter ihm endendes, und ein anderes bis auf den Boden der Flasche reichendes Knierohr. Erstere heissen *a* und *b*, letztere *c* und *d*. Die Röhren *c* und *d* sind durch einen Kautschukschlauch verbunden; ein anderer Schlauch verbindet entweder *a* oder *b* mit dem Apparate, durch welchen Luft beziehungsweise Gas und andere Dämpfe gesaugt werden sollen, also z. B. mit einer kleinen Woulf'schen Flasche, welche Wasser enthält, und welche mit dem Ausführungsrohre der Condensationsvorrichtung in Verbindung steht. Die eine Flasche, also z. B. I, wird auf einem Holzgestell, auf Ziegeln oder dergleichen so hoch aufgestellt, dass ihr Boden sich höher als der Hals von II befindet. Wenn man nun *b* mit dem Arbeitsapparat verbindet, und an *a* einen Augenblick saugt, so fängt der von *c*, *d* und dem Gummischlauch gebildete Heber an zu fliessen und durch *b* wird Luft aspirirt. Wenn der Inhalt von I ausgeflossen ist, nimmt man den Schlauch von *b* fort, stellt die beiden Flaschen um, so dass jetzt II oben zu stehen kommt, und steckt den Schlauch auf *a*

auf; die Verbindung zwischen *c* und *d* bleibt unberührt. Man braucht nur an *b* zu saugen, um den Apparat wieder spielen zu lassen; gewöhn-

Fig. 90.



lich bleibt aber in dem Rohre *d* noch so viel Wasser in Form von Perlen stehen, dass der Heber gleich wieder von selbst zu laufen anfängt. Man ermittelt ein- für allemal das Volumen oder Gewicht der Wassermenge, welche aus den Flaschen ausfliesst, unabhängig von der kleinen Wassermenge, die immer zurückbleibt, welche aber in beiden Flaschen so nahe wie möglich gleich sein muss; auch kann man natürlich, zu genaueren Ermittelungen, die Flaschen noch mit einer angeklebten Papierscale versehen.

Zur Verbindung des Absorptionsapparates mit der Gasquelle wird durch ein etwa 25 mm weites Loch in den Leitungsröhren mittelst Kork ein bis in die Mitte des Leitungsrohres reichendes Glasrohr und zwar so eingesetzt, dass keine sich etwa verdichtende Säure hineingelangen kann; das Glasrohr ist mit der Absorptionsflasche und diese ist mit dem Aspirator verbunden.

Absorption. Als Absorptionsmittel verwendet man destillirtes Wasser, sehr verdünnte Natriumcarbonat- oder eine gemessene Menge titrirter Silbernitratlösung. Zur Erzielung einer möglichst vollständigen Absorption empfiehlt Lunge folgenden Apparat, Fig. 91. Das Gas tritt durch das Rohr *a*, wie gewöhnlich nahe am Boden der Flasche, also unter dem Wasserspiegel, ein, der Austritt erfolgt durch das weite Rohr *b*, welches bei *c* mit dem Aspirator verbunden ist. Das Rohr *b* ist unten zu einer Kugel aufgeblasen, in welcher verschiedene kleine Löcher angebracht sind; darüber ist das Rohr mit Glasbrocken gefüllt. Es wird bis gerade auf den Flüssigkeitsspiegel niedergeschoben; der Gasstrom reisst dann etwas Flüssigkeit durch die feinen Löcher mit nach *b*, wo Gas und Flüssigkeit durch die Glasbrocken zu Schaum zertheilt werden und in innige Berührung mit einander kommen. Das Rohr *b* muss ziemlich lang sein, weil die Flüssigkeit ziemlich hoch in dasselbe hinaufgesogen wird. Statt der durchlöcherten Glaskugel kann man auch ein offen endendes Glasrohr nehmen, welches durch einen mit feinen Längsrillen versehenen Kork verschlossen ist.

Da die fraglichen Gase stets Schwefeldioxyd enthalten (durch Einwirkung von dampfförmiger Schwefelsäure auf die in dem Condensationsthurm enthaltenen Coks entstanden), so empfiehlt Lunge, um bei der Titrirung der Salzsäure die Mohr'sche Methode (Kaliumchromat als Indicator) verwenden zu können, das Schwefeldioxyd durch Chamäleon (unter möglichster Vermeidung eines Ueberschusses) zu oxydiren, dann mit Natriumcarbonat zu neutralisiren und nun in bekannter Weise zu titriren.

Fig. 91.

Cl. Winkler (Chem. Unters. d. Fabrikgase) empfiehlt das Gasgemenge durch den von ihm mitgetheilten Zählapparat (a. a. O. S. 105, Fig. 54) zu messen, und durch eine titrirte Silberlösung absorbiren zu lassen. Man erfährt dann den Betrag durch Rücktitrirung.

Erzeugniss. *Gehalt der Salzsäure.* Diese ermittelt man fast immer mit dem Aräometer, selten acidimetrich. Unter den Arão-

metern[1]) hat das englische von Twaddell den Vorzug, dass seine Grade sich durch je 0,005 unterscheiden und innerhalb der gewöhnlichen Concentrationsgrade fast genau den Procentgehalt der Säure an HCl anzeigen. Zur Feststellung des Procentgehaltes der Säure aus dem specifischen Gewichte dient die folgende Kolb'sche Tabelle (Compt. rend. LXXIV, 337).

Aräometer-Grade Beaumé	Dichtigkeit	100 Theile enthalten bei 0° HCl	100 Theile enthalten bei 15°			
			HCl	Säure von 20° B.	Säure von 21° B.	Säure von 22° B.
0	1,000	0,0	0,1	0,3	0,3	0,3
1	1,007	1,4	1,5	4,7	4,4	4,2
2	1,014	2,7	2,9	9,0	8,6	8,1
3	1,022	4,2	4,5	14,1	13,3	12,6
4	1,029	5,5	5,8	18,1	17,1	16,2
5	1,036	6,9	7,3	22,8	21,5	20,4
6	1,044	8,4	8,9	27,8	26,2	24,4
7	1,052	9,9	10,4	32,6	30,7	29,1
8	1,060	11,4	12,0	37,6	35,4	33,6
9	1,067	12,7	13,4	41,9	39,5	37,5
10	1,075	14,2	15,0	46,9	44,2	42,0
11	1,083	15,7	16,5	51,6	48,7	46,2
12	1,091	17,2	18,1	56,7	53,4	50,7
13	1,100	18,9	19,9	62,3	58,7	55,7
14	1,108	20,4	21,5	67,3	63,4	60,2
15	1,116	21,9	23,1	72,3	68,1	64,7
16	1,125	23,6	24,8	77,6	73,2	69,4
17	1,134	25,2	26,6	83,3	78,5	74,5
18	1,143	27,0	28,4	88,9	83,0	79,5
19	1,152	28,7	30,2	94,5	89,0	84,6
19,5	1,157	29,7	31,2	97,7	92,0	87,4
20	1,161	30,4	32,0	100,0	94,4	89,6
20,5	1,166	31,4	33,0	103,3	97,3	92,4
21	1,171	32,3	33,9	106,1	100,0	94,9
21,5	1,175	33,0	34,7	108,6	102,4	97,2
22	1,180	34,1	35,7	111,7	105,3	100,0
22,5	1,185	35,1	36,8	115,2	108,6	103,0
23	1,190	36,1	37,9	118,6	111,8	106,1
23,5	1,195	37,1	39,0	122,0	115,0	109,2
24	1,199	38,0	39,8	124,6	117,4	111,4
24,5	1,205	39,1	41,2	130,0	121,5	115,4
25	1,210	40,2	42,4	132,7	125,0	119,0
25,5	1,212	41,7	42,9	134,3	126,6	120,1

Die folgende Tabelle von Kremers (Pogg. Annal. CVIII, 115) gestattet die Aenderungen des Volums einer Salzsäure durch Aenderung der Temperatur zu ermitteln; dabei ist 19,5° als Normaltemperatur angenommen.

[1]) Vergl. S. 441.

Temperatur	Specif. Gewicht 0,0401 Procentgehalt 8,9	1,0704 16,6	1,1010 25,5	1,1330 35,8	1,1608 46,6
0°	0,99557	0,99379	0,99221	0,99079	0,98982
19,5°	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,100707	1,00781	1,00877	1,00990	1,01063
60	1,01588	1,01665	1,01794	1,01969	1,02108
80	1,02639	1,02676	1,02791	1,02986	—
100	1,03855	1,03801	1,03867	1,04059	—

Beispiel. Eine Säure von 25,5 Proc. HCl, welche bei 19,5° das specif. Gewicht 1,101, also 13° B. zeigt, wird bei 100°: $\frac{1,101}{1,03867}$ = 1,060 specif. Gewicht = 8° B. zeigen.

Verunreinigungen. Die rohe Salzsäure enthält gewöhnlich von ihrer Bereitung her Schwefligsäure (aus der Schwefelsäure oder durch Reduction von Schwefelsäure durch Eisen oder organische Substanz entstanden), Schwefelsäure (am häufigsten), Chlor (sehr gewöhnlich durch einen Gehalt der Schwefelsäure an Salpetrigsäure bedingt), Eisenchlorid, Arsen (in Form von Arsenchlorür, aus der rohen Schwefelsäure stammend, nach Houzeau im Mittel 0,1 g im Kilogramm). Ausserdem kann sie bei einem Gehalt des zur Fabrikation verwandten Kochsalzes an Natriumbromid oder -Jodid Brom- und Jodwasserstoffsäure enthalten. Eine gelbliche Farbe der Salzsäure kann von Eisenchlorid, Chlor oder organischen Substanzen herrühren.

Schwefligsäure weist man bei Abwesenheit von Chlor und Eisenchlorid am einfachsten mit Schwefelwasserstoff nach (weisse Trübung von gebildetem Schwefel); Zinnchlorür erzeugt einen gelben Niederschlag von Zinnsulfür.

Schwefelsäure wird nach Beseitigung des grössten Theils der Salzsäure durch Verdampfen oder durch Neutralisation mittelst Bariumchlorid bestimmt. Rascher, aber nur annähernd kann man den Gehalt an Schwefelsäure durch Vergleichung der durch Bariumchlorid erzeugten Trübung mit derjenigen in Säure von bestimmtem Schwefelsäuregehalt feststellen.

Chlor wird mit (jodatfreier) Kaliumjodidstärkelösung erkannt, Eisenchlorid durch Ammonsulfid, Brom und Jod durch Zusatz von ganz wenig Chlorwasser und Schütteln mit Chloroform. Arsen erkennt man im Marsh'schen Apparate, oder an der Schwärzung eines Kupfer-

streifens (Reinsch), oder an der Entstehung eines braunen voluminösen Niederschlages auf Zusatz von Zinnchlorür (Bettendorf).

Zur gleichzeitigen Prüfung auf Schweflig- und Arsenigsäure setzt man der zu untersuchenden Säure (Hilger, Wagner's Jahresber. f. 1875, 445) Jodlösung zu. Wird diese entfärbt, so ist entweder Schweflig- oder Arsenigsäure vorhanden. Man versetzt dann mit Jodlösung im Ueberschuss, giesst in ein Probirrohr, giebt einige Stückchen Zink hinzu, und verschliesst lose mit einem Kork, in den Silbernitratpapier eingeklemmt ist. Bei Anwesenheit von Arsen schwärzt sich das Papier (Arsenwasserstoff). Bei Abwesenheit von Arsen prüft man die ursprüngliche Säure noch einmal auf Schwefligsäure, indem man zunächst die Schwefelsäure durch Bariumchlorid (im Ueberschusse) fällt, hierauf filtrirt und Jodlösung bis zur Färbung zusetzt. Bei Gegenwart von Schwefligsäure entsteht dann aufs Neue ein Niederschlag von Bariumsulfat.

10) Soda[1]).

Uebersicht. Alle drei Rohstoffe (Sulfat, Calciumcarbonat, Kohle) unterliegen einer Prüfung beziehungsweise Beurtheilung. — Im Betrieb werden die Rohsoda, die Sodarohlauge und der Sodarückstand regelmässig untersucht. — Die Erzeugnisse Sodasalz, raffinirte Soda, Krystallsoda, kaustisches Sodasalz, Aetznatron, Bicarbonat, event. Antichlor u. s. w. unterliegen gleichfalls einer regelmässigen Aufsicht.

Rohstoff. Sulfat[2]). Dasselbe soll möglichst porös und feinpulverig oder doch schwammig sein, etwa vorhandene Knollen müssen leicht mit der Schaufel zu feinem Pulver zerschlagen werden können. Harte Knollen sind stets ein Anzeichen für die Gegenwart von unzersetztem Natriumchlorid, welches sich auch an der grobkrystalligen Textur und grauen Farbe in dem feinkörnigen, gelblichen oder weissen Sulfat erkennen lässt. Auch weisse (geschmolzene) Stücke im Innern lassen Natriumchlorid vermuthen, da dieses leichter als Sulfat schmilzt. — Das Sulfat enthält 96 bis höchstens 97 Proc. SO_2 $(ONa)_2$, es darf nicht über $1^1/_2$ bis höchstens

[1]) Für deutsche Verhältnisse kommt allein die Soda nach Leblanc und die Ammoniaksoda in Betracht. Erstere ist nebst den innerhalb dieser Industrie sonst fabricirten Erzeugnissen (Aetznatron, Antichlor u. s. w.) im Folgenden mit Zugrundelegung der Ausführungen von Lunge (Handbuch der Sodafabrikation, vergl. die Anmerkung S. 405) eingehend behandelt. — In einem besonderen Anhange wird dann kurz (nach den gefälligen Mittheilungen des Herrn Honigmann) von den bei der Fabrikation der Ammoniaksoda gebräuchlichen analytischen Verfahren die Rede sein.

[2]) Vergl. S. 461.

2 Proc. sogenannte freie Säure (als SO_3 berechnet) enthalten und nicht so stark geröstet sein, dass das vorhandene Eisensulfat in rothes Eisenoxyd übergegangen ist („fuchsiges Sulfat"). Analysen von Sulfat siehe Lunge, Sodaindustrie.

Calciumcarbonat. Dieses wird als Kalkstein oder in Form von Kreide verwandt; es soll möglichst rein, namentlich frei von Sand, Thon und Eisen sein, welche Veranlassung zur Bildung von Alkalidoppelsilicaten und damit von Alkaliverlust geben. Am schädlichsten ist Magnesia, unschädlich sind bituminöse Bestandtheile. Analysen von Kalkstein und Kreide für die Sodaindustrie siehe Lunge, Sodaindustrie II, 324.

Kohle. Fast ausschliesslich angewandt wird Steinkohle. Braunkohle ist, falls sie den zu stellenden Ansprüchen entspricht, nicht ausgeschlossen. Diese sind: 1) möglichst niedriger Aschengehalt (weniger als 10 Proc.), um die Bildung von unlöslichen Alkalidoppelsilicaten (Aluminium, Calcium) und damit Verluste an Alkali auszuschliessen; 2) möglichst niedriger Stickstoffgehalt, um die Bildung von Cyaniden zu verhindern. Eisensulfid ist, falls der Gesammtschwefelgehalt 1,5 Proc. nicht übersteigt, unschädlich. Ob einer bituminösen oder einer wasserstoffärmeren Kohle der Vorzug zu geben ist, darüber sind die Ansichten getheilt. Man prüft auf die Höhe der Koksausbeute im Platintiegel[1]). — Analysen von Kohlen für die Sodafabrikation siehe Lunge, Sodaindustrie II, 330.

Betrieb. Rohsoda. *Uebersicht.* Die Rohsoda besteht wesentlich aus 36 bis 40 Proc. Natriumcarbonat und wechselnden Mengen von Calciumsulfid, Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat (vom Sulfat herrührend), Natriumchlorid (unzersetztes oder durch Gyps rückgebildetes), Natriumsulfat, ferner von Natriumcyanid und -Rhodanid (aus dem Stickstoff der Kohle), Natriumaluminat und -Silicat (aus der Asche der Kohle und aus dem Mauerwerk), sie enthält weiter verschiedene Schwefelverbindungen des Natriums, mit mehr oder weniger Sauerstoff, Ultramarin und Natriumferrosulfid, welches der Lösung der Rohsoda eine gelbe bis dunkelgrüne Farbe giebt; es kommt nur bei schlechter Schmelze in nennenswerther Menge vor. Rohsodaanalysen siehe Lunge, Sodaind. II, 394.

Die Rohsoda wird nur in roher Weise zur Controle des Arbeiters untersucht[2]). Einer genauen Analyse steht auch die Schwierigkeit, eine

---

[1]) Vergl. S. 25.

[2]) Ein genaues, alle möglichen Bestandtheile der Rohsoda berücksichtigendes Verfahren s. Fresenius, quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. II, 305 ff.

genaue Durchschnittsprobe zu entnehmen, entgegen. Der Kenner vermag schon durch das Auge vor und nach dem Zerbrechen einer Probe ein ausreichendes Urtheil über die Güte zu gewinnen; so verräth sich z. B. ein Gehalt an Natriumsulfid von mehr als 0,5 Proc. — was unzulässig — durch eine röthliche Färbung. — In manchen Fabriken untersucht man jedes Brod („Ball"), in vielen die Tagesarbeit des einzelnen Arbeiters. Nicht immer wird dabei, was zur sicheren Beurtheilung unerlässlich, der Gehalt an Natriumsulfid und -Sulfat, sondern nur der (für diese Untersuchung wenigst wichtige) „alkalimetrische Grad" bestimmt.

Will man auch die Cyanverbindungen betimmen, so wird wie bei der Untersuchung der Rohlauge (s. u. w.) verfahren.

Mohr hat in seinem Lehrbuche der Titrirmethode V. Aufl. die Untersuchung der Rohsoda in einer, von der im Folgenden mitgetheilten, aus Lunge's Handbuch der Sodaindustrie entnommenen, etwas abweichenden Weise behandelt. Er titrirt das Schwefelalkali in essigsaurer Lösung mit Zehntel-Jodlösung. Bemerkenswerth sind seine Rathschläge bezüglich Aufbewahrung etc. der titrirten Lösungen; dieselben mögen daher hier einen Platz finden. Die Lösungen können in grossen Ballons oder in cylindrischen Flaschen aufbewahrt werden, und direct durch einen Heber in die Ab- und Zuflussbürette gelangen. Die Bürette selbst ist oben durch eine im Kork sitzende, dünne Glasröhre geschlossen, die mit einer Kautschukröhre mit dem Luftraume des Ballons in Verbindung steht. Der Ballon ist am besten in einem verschlossenen Schranke untergebracht, wodurch er zugleich den Einwirkungen der Menschen und der Wärme entzogen ist. Die Röhren gehen durch passende Oeffnungen in dem Boden oder in den Seiten des Schrankes. Die Mündung der Vorrathsflasche ist in einer Weise geschlossen, dass sie ohne sichtbare Verletzung nicht geöffnet werden kann.

Ausführung der Untersuchung. 10 g der gut genommenen Probe werden mit blutwarmem destillirtem Wasser in einer Flasche, welche bis zu einer Marke 205 ccm fasst (5 ccm auf den von der Soda eingenommenen Raum gerechnet), 1/4 Stunde lang geschüttelt. Man verwendet zum Schütteln vielfach kleine Maschinen, welche die gleichzeitige Behandlung einer grösseren Anzahl von Flaschen gestatten. Nach Beendigung dieser Behandlung wird bis zur Marke aufgefüllt, absitzen gelassen und in je 20 ccm (1 g) der Gehalt an löslichen Sulfiden, an Sulfat und, wenn man will, auch an Alkalicarbonat bestimmt. Im letzteren Falle übersättigt man, falls Lackmus als Indicator benutzt werden soll, mit Normalsäure, fügt erst dann Lackmus zu (der Schwefelwasserstoff wirkt zersetzend auf Lackmus) und titrirt mit Normalalkali zurück.

Lösliches Schwefelalkali. Zur Ermittelung des Gehaltes daran soll sich die Titrirung der verdünnten, mit Schwefelsäure ange-

säuerten Lösung mittelst Chamäleon (Scheurer-Kestner, Rep. chim. appl. 1863, 19) am besten eignen. Der Umstand, dass dabei die niedrigen Oxydationsstufen des Schwefels mit oxydirt werden, kommt hier um so weniger in Betracht, als dieselben wahrscheinlich erst durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf die Rohsoda entstehen, also ursprünglich als Schwefelalkali vorhanden sind. Auch die Titration mit einer ammoniakalischen Zehntelzinkvitriollösung wird für diese Prüfung angewandt. Man erkennt das Ende der Reaction an der Bräunung eines Tropfens der Flüssigkeit, sobald dieselbe auf Filtrirpapier mit einem Tropfen einer alkalischen Bleilösung zusammentrifft. Unter den oben angeführten Verhältnissen würde je $^1/_4$ cbcm der Zinklösung 0,1 Proc. (genau 0,0975) Na_2S anzeigen.

Genauer verfährt man nach Lestelle (Compt. rend. LV, 739), dessen Methode auf der Unlöslichkeit des Silbersulfids und der Löslichkeit aller übrigen Silberverbindungen in Ammoniak beruht. Man bereitet eine Normallösung von ammoniakalischem Silbernitrat, indem man 27,69 g Feinsilber in reiner Salpetersäure löst, der Flüssigkeit 250 ccm Ammoniakflüssigkeit zusetzt und das Ganze auf 1 l verdünnt. Jeder Cubikcentimeter dieser Flüssigkeit entspricht dann 10 mg Na_2S. Bei Vornahme der Prüfung werden 20 ccm der Rohsodalösung mit Ammoniak versetzt und zum Sieden erhitzt, worauf man die ammoniakalische Silberlösung aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette tropfenweise zusetzt; dabei entsteht ein schwarzer Niederschlag von Silbersulfid. Wenn man dem Ende der Reaction nahe ist, filtrirt man und versetzt das Filtrat von Neuem mit der Silberlösung, bis nach wiederholter Filtration ein Tropfen des Filtrats nur noch eine leichte Trübung erfährt. Bei sehr geringer Menge von Sulfid muss man die Silberlösung verdünnter anwenden. Das Verfahren ist schnell und genau und giebt nach Fresenius selbst bei Gegenwart von Sulfiten und Hyposulfiten genaue Resultate, da die Silberlösung von dem Natriumsulfid zersetzt wird, bevor die Sulfite und Hyposulfite auf das Silber wirken.

Natriumsulfat. Der Gehalt daran wird rasch und für den vorliegenden Fall hinreichend genau dadurch ermittelt, dass man auf einem Reagensglase eine Marke für 20 und 30 ccm anbringt, bis zur ersten Marke mit der Sodalösung füllt, mit reiner Salzsäure übersättigt, etwas Bariumchloridlösung zusetzt und mit Wasser bis zur zweiten Marke auffüllt; eine schwache Trübung kommt nicht in Betracht. Ist aber der Niederschlag erheblicher, so vergleicht man ihn mit dem in drei verschlossenen Proberöhren enthaltenen, welche z. B. 1, 2 und 4 mg Natriumsulfat, mit Salzsäure und Bariumchlorid versetzt in 30 ccm Flüssigkeit enthalten, nachdem man in letzteren den Niederschlag aufgeschüttelt hat. Sollte die Trübung in der zu untersuchenden Flüssigkeit stärker als in der Röhre mit 0,004 g sein, so verdünnt man sie, bis sie einer der drei Röhren entspricht, und misst das Volumen, bis zu welchem man sie hat

verdünnen müssen. — Manche Fabriken bedienen sich der Wildenstein'schen Methode (S. 412).

Sodarohlauge. *Uebersicht.* Die Rohlauge oder vielmehr der beim Eindampfen derselben bleibende Rückstand enthält (Durchschnitt aus mehreren Analysen) etwa 66 bis 71 Proc. Natriumcarbonat, 14 bis 25 Proc. Natriumhydroxyd, 2 bis 4 Proc. Natriumchlorid, 0,2 bis 1,5 Proc. Natriumsulfid, 0,1 bis 2,2 Proc. Natriumsulfit, bis zu 0,3 Proc. -Hyposulfit, bis zu 8 Proc. -Sulfat, etwa 1 Proc. Aluminat, eben so viel Silicat, wechselnde Mengen von Natriumcyanid, -ferrocyanid, -sulfocyanid und -fluorid, Natriumphosphat, gelöstes Eisensulfid und in Säuren Unlösliches. Eine Zusammenstellung von Analysen siehe Lunge, Sodaindustrie II, 427.

Lunge empfiehlt, die Sodarohlauge täglich auf ihren Gehalt an Alkali, an Natriumsulfid, -sulfat, -chlorid und -cyanid zu untersuchen. Das dabei gefundene Chlorid rührt natürlich von dem im Sulfat enthaltenen her, ein hoher Natriumsulfitgehalt wird durch „rothe Brode", durch zu hohe Temperatur beim Auslaugen oder zu langsame Ausführung dieses Verfahrens bedingt, abnorme Mengen von Sulfat rühren von schlechten, „verbrannten" und „weichen" Broden her, ein zu grosser Gehalt an Aetznatron ist durch Anwendung zu grosser Mengen von Kohle und durch zu warmes Auslaugen bedingt.

Die Untersuchung selbst. Lunge empfiehlt folgenden Weg: Gesammtalkali, Natriumchlorid und -Sulfat. Eine Probe der Rohlauge, wie sie noch warm von der Laugerei kommt, wird mit einer in Hundertstel getheilten Eincubikcentimeterpipette herausgenommen, auf 10 ccm verdünnt, mit einem Ueberschuss von Normalschwefelsäure versetzt und gekocht, bis die Kohlensäure und der Schwefelwasserstoff vertrieben sind, dann wird mit Lackmustinctur versetzt und mit Normalnatronlauge zurücktitrirt. So erfährt man den Gesammtalkaligehalt, einschliesslich Natriumhydroxyd und Natriumsulfid. — Ein zweites Cubikcentimeter wird jetzt verdünnt, mit etwas Stärkelösung versetzt und mit Zehntelnormaljodlösung bis zur Blaufärbung titrirt und so der Gehalt an Natriumsulfid gefunden; die kleinen Mengen von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Salz, welche sich in frischer Sodalauge finden, werden dabei mit als Natriumsulfid berechnet. Die gefundene Zahl von Cubikcentimetern der Einzehnteljodlösung dividirt man mit 10 und zieht sie von der oben gefundenen Zahl für Normalsäure ab; man erfährt so, wie viel an Natriumhydroxyd und an Carbonat zusammen vorhanden sind; es wird auf Natriumcarbonat gerechnet, weil beide Bestandtheile in dieser Verbindung in der Soda auftreten. Zur Natriumchloridbestimmung nimmt man wiederum 1 ccm, setzt genau so viel Normalschwefelsäure zu als in dem ersten Versuche zur Neutralisation der Lauge erforderlich war, kocht bis zur völligen Vertreibung des Schwefelwasserstoffs, giesst durch ein kleines Filter zur Entfernung des ausgeschiedenen Schwefels,

wäscht einmal nach und titrirt mit Silbernitrat. — Zur Bestimmung des Sulfats werden am besten 2 ccm genommen. Man verfährt nach Wildenstein's Methode[1]), oder gewichtsanalytisch. Das letztere ist bei der sehr kleinen Menge (höchstens 0,060 g Bariumsulfat) in 20 Minuten ausführbar, man muss nur kochend fällen, sofort filtriren, mit Hülfe eines mit Schlinge versehenen langen Trichterrohres kochend auswaschen, das Filterchen mit Trichter über einem heissen Orte einige Minuten aufstellen, bis es sich herausnehmen und in den schiefliegenden Platintiegel legen lässt; man schiebt dann die Flamme von der Mündung an allmälig nach hinten, wo das Filter liegt, weiter, bis letzteres verbrannt ist und alles glüht. Auf einem Steine abkühlen und Wägen beendigt die Operation, während welcher man die oben beschriebenen drei Proben auf Alkalinität, Natriumsulfid- und Natriumchloridgehalt noch gleichzeitig während des Kochens, Auswaschens, Trocknens und Glühens anstellen kann. Die Tarirung des Platintiegels geschieht am besten mit einer kupfernen oder bleiernen Tara, welche man von Zeit zu Zeit corrigirt, um dem abnehmenden Gewichte des Platintiegels Rechnung zu tragen.

Berechnung (das Beispiel entspricht den Verhältnissen im Betrieb). Man habe gefunden, dass 1 ccm 1) 6,1 ccm Normalschwefelsäure, 2) 1,5 ccm Zehntelnormaljodlösung, 3) 1,8 ccm Zehntelnormalsilberlösung brauchte und dass 4) 2 ccm 0,045 g Bariumsulfat gaben. Man zieht zunächst von 6,1 die der Nr. 2) entsprechenden 0,15 ab; es bleiben also 5,95 Normalsäure für Natriumcarbonat (+ Hydroxyd). Man hat nun: 1) $5{,}95 \times 0{,}053 = 0{,}3053$ g Natriumcarbonat, 2) $1{,}5 \times 0{,}0071 = 0{,}0106$ g Natriumsulfat, 3) $1{,}8 \times 0{,}00585 = 0{,}0105$ g Natriumchlorid, 4) $0{,}0225 \times 0{,}609 = 0{,}0137$ g Natriumsulfat. Das Natriumsulfid (Nr. 2) ist sofort auf Sulfat berechnet, weil dasselbe beim weiteren Arbeiten doch grösstentheils in dieses übergeht. Das Bariumsulfat (Nr. 4) wird, da es von 2 ccm erhalten ist, durch 2 dividirt und mit 0,609 multiplicirt, um von Barium- auf Natriumsulfat zu gelangen. — Die so gefundenen Zahlen geben also an, wie viele Bruchtheile eines Grammes an Carbonat, Chlorid und Sulfat die aus einem Cubikcentimeter der Lauge später zu erhaltende Soda enthalten wird, und wenn man sämmtliche Zahlen zusammenaddirt und so die Gesammtsumme der festen Bestandtheile erfährt ($0{,}3053 + 0{,}0106 + 0{,}0105 + 0{,}0137 = 0{,}3401$), so kann man durch Berechnung auf 100 die Procentigkeit dieser Soda berechnen, nämlich: 89,8 Proc. Natriumcarbonat, 3,1 Proc. Natriumchlorid, 3,1 Proc. Natriumsulfat von Natriumsulfid herstammend, 4,0 Proc. Natriumsulfat schon fertig in der Lauge enthalten.

Ganz genau ist diese Berechnung darum nicht, weil die calcinirte (unraffinirte) Soda immer 1 bis 1,5 Proc. unlösliche Bestandtheile enthält; aber da bei guter Carbonisirung der Laugen wenigstens ein Theil

[1]) S. S. 412.

des Natriumsulfids nicht, wie hier angenommen, in Sulfat, sondern in Carbonat übergeht, so gleicht sich obiger Fehler so weit aus, dass man einen fast ganz zuverlässigen Anhaltspunkt für die Güte der zu erwartenden Soda erhält.

Natriumhydroxyd. Soll dieses noch besonders bestimmt werden, so verdünnt man 2 ccm der Rohlauge mit heissem Wasser in einem Hundertcubikcentimeterkölbchen, setzt Bariumchlorid im Ueberschuss zu, verdünnt zur Marke, lässt einen Augenblick stehen, bis sich der Niederschlag setzt, was in der heissen Flüssigkeit rasch erfolgt, giesst die Lösung durch ein trockenes Filter in ein Fünfzigcubikcentimeterkölbchen und titrirt das Filtrat mit Normalsalz- oder Salpetersäure, welche jetzt nur das in der Lauge vorhandene Natriumhydroxyd anzeigt.

Natriumcyanid. Um dieses zu bestimmen schlägt Hurter (Chem. News XXXIX, 25), falls die Laugen nicht mehr als 2 g Natriumcyanid im Liter enthalten, folgendes von Weldon als brauchbar befundenes Verfahren vor. Man oxydirt 100 ccm Lauge, am einfachsten mit einer Lösung von Chlorkalk, so dass alles Sulfid u. s. w. in Sulfat und das Ferrocyanür in Ferridcyanür übergeht. Est ist stets Eisen genug vorhanden, um alles Natriumcyanid in Ferronatriumcyanid zu verwandeln. Wenn man ganz sicher gehen will, so kocht man die Lauge nach Zusatz von etwas Eisenvitriol, aus welchem sich sofort Eisenhydroxydul niederschlägt, welches sämmtliches Natriumcyanid in Ferronatriumcyanid umwandelt. Die oxydirte Lauge wird angesäuert und zur Entfernung des Chlors gelinde erwärmt oder mit Natriumhyposulfit zersetzt. Man giebt jetzt aus einer Bürette Zwanzigstelnormalkupferlösung (enthaltend 3,17 g im Liter) zu und probirt von Zeit zu Zeit, ob die Flüssigkeit mit einer Eisenvitriollösung (1 : 100) noch eine blaue Fällung liefert, wozu man Tropfen der letzteren auf eine Porcellanplatte giebt. Sobald sämmtliches Ferridcyanür durch das Kupfersalz (als gelber Niederschlag) gefällt ist, giebt beim Zusatz von mehr Kupfersalz die Flüssigkeit mit Eisenvitriol nicht mehr eine blaue, sondern eine rothe Farbe, indem das Ferridcyankupfer nach folgender Gleichung zu Ferrocyankupfer reducirt wird: $Cu_3Fe_2Cy_{12} + 2HCl + 2FeCl_2 = Cu_3H_2Fe_2Cy_{12} + Fe_2Cl_6$. Jeder Cubikcentimeter der Kupferlösung zeigt 0,01013 g Na_4FeCy_6 an.

Als genau aber zeitraubender empfiehlt Lunge folgende Methode: Man entfernt durch einen Strom Kohlendioxyd das an Natriumsulfid gebundene Eisen, filtrirt, dampft zur Trockne ein, glüht stark und bestimmt im Rückstande das Eisenoxyd.

Natriumrhodanid. Hurter bestimmt dieses annähernd dadurch, dass er die Lauge ansäuert, Zinkchlorid zusetzt, um das Ferrocyanid auszufällen, filtrirt, mit Eisenchlorid färbt und die Farbe mit derjenigen von anderen Lösungen vergleicht, deren Gehalt an Rhodan bekannt ist.

Sodarückstand. *Uebersicht.* Ein von Lunge analysirter Rückstand, der mit Luft noch nicht in Berührung gekommen war, aus einer Fabrik zu South Shields, enthielt: Natriumcarbonat 3,95 (d. h. das vorhandene Natrium ist nicht nur als Carbonat vorhanden, sondern nur auf dieses sämmtlich berechnet), Calciumsulfid 39,42, Calciumhydroxyd 9,25, Calciumcarbonat 22,64, Calciumsilicat 3,19, Calciumsulfat Spur, Magnesiumsilicat Spur, Eisensulfid 3,07, Aluminiumoxyd 0,76, Kohle oder Cokes 2,36, Sand 13,72 (in diesem Falle abnorm gross). Eine Zusammenstellung von Analysen findet sich Lunge, Sodaindustrie II, 558 ff.

Der Sodarückstand wird meist nur auf seinen Gehalt an löslichen Natriumsalzen geprüft. Er soll bei Anwendung von Kreide nicht mehr als 0,1 bis höchstens 0,2 Proc. in Wasser lösliche Natriumverbindungen enthalten, enthält aber bei schlechter Arbeit 1 Proc. und mehr, bei Anwendung von Kalkstein überhaupt mehr als bei Kreideschmelzen.

Die Untersuchung selbst. Alkalicarbonat und -Hydroxyd. Zur Feststellung des Gehaltes daran schüttelt man 50 g einer guten Durchschnittsprobe in einer Literflasche mit etwa 750 g Wasser von 37 bis 40° eine halbe Stunde lang, füllt bis zur Marke auf und lässt absetzen. Von der klaren Flüssigkeit verdampft man 100 ccm (5 g Rückstand) in einer Porcellanschale zur Trockne mit Zusatz von etwas Ammoncarbonat, um die gelösten Calciumsalze zu fällen; dann erhitzt man bis zur Vertreibung der Ammonsalze, digerirt, filtrirt und titrirt auf Alkali.

Diejenige Menge von Alkali, welche (vermuthlich in Gestalt von Doppelsilicaten) beim Auslaugen des Rückstandes in diesem zurückbleibt. Um diese zu ermitteln, erhitzt man eine Probe in einer Porcellanschale mit Schwefelsäure von 50° B., bis die Masse vollständig aufgeschlossen und in einen steifen Brei verwandelt ist. Diesen dampft man zur Trockne ein, erhitzt bis zur völligen Vertreibung der freien Schwefelsäure, setzt heisses Wasser zu, kratzt den Inhalt der Schale mit einem Holzspatel aus und bringt ihn in einen Glascylinder von 250 ccm Inhalt. Hier setzt man etwas reine Kalkmilch (erhalten aus gewöhnlichem Kalkhydrat durch Abgiessen der ersten, alkalihaltigen Wässer) zu, wodurch etwa zurückgebliebene freie Säure neutralisirt und die Magnesia niedergeschlagen wird; dann füllt man bis zur Marke, lässt absitzen, nimmt 50 ccm der klaren Flüssigkeit, welche jetzt wesentlich nur Alkalisalze als Sulfat enthält, setzt 10 ccm gesättigtes Barytwasser zu, giesst von dem Niederschlage durch ein trocknes Filter ab, nimmt 50 ccm des Filtrates, lässt einen Strom Kohlensäure durchstreichen, um den Baryt zu fällen, kocht, filtrirt und titrirt das Filtrat, welches jetzt die gesammte Natriummenge als Carbonat enthalten muss. Wenn man das Volum des Rückstandes selbst in der 250-ccm-Flasche nicht berücksichtigt, so zeigt, falls man 18,60 Rückstand in Arbeit genommen hat, 1 ccm Normalsalzsäure 1 Proc. Na_2O im Rückstande an; Versuche von

Rennoldson haben erwiesen, dass man, um das Volum des Rückstandes zu berücksichtigen, nur 17,71 nehmen darf.

Sodamutterlauge. Mohr (Titrirmethode V.) verfuhr bei Untersuchung einer solchen folgendermaassen:

Die Sodamutterlauge stammte von einem zweimonatlichen Betriebe und hatte das specifische Gewicht 1,468. — 10 ccm derselben wurden zu 500 ccm verdünnt, hiervon wurden jedesmal 50 ccm zur Bestimmung der einzelnen Stoffe verwendet.

1) Natriumsulfid. 50 ccm (= 1 ccm der ursprünglichen Lauge) mit ausgekochtem Wasser verdünnt, dann mit Essigsäure angesäuert und mit Jodlösung gemessen, erforderten 1,89 ccm Zehntel-Jodlösung. Nach Abzug von 0,914 ccm (aus 3) für Natriumhyposulfit bleiben 0,976 ccm $^1/_2$-Jodlösung = 0,0038064 g Natriumsulfid in 1 ccm; also im Liter 3,8064 g.

2) Natriumhydroxyd. 50 ccm der verdünnten Flüssigkeit mit Normalsäure versetzt, erforderten 13,8 ccm davon. Es gehen ab 0,0976 ccm, weil das Natriumsulfid ebenfalls alkalisch reagirt, und weil 0,976 ccm Zehntel-Jodlösung = 0,0976 ccm einer normalen sind. Es bleiben also 13,702 ccm Normalsalzsäure als das Maass des Natriumoxyds. Berechnen wir dies als Hydroxyd, so entsprechen diese 13,702 ccm 0,54808 g Natriumhydroxyd, oder 548,08 g Natriumhydroxyd im Liter.

3) Natriumhyposulfit. 50 ccm mit Zinksulfat gefällt, dann filtrirt und das Filtrat mit Zehntel-Jodlösung titrirt, erforderten 0,914 ccm Zehntel-Jodlösung. 1 ccm Zehntel-Jodlösung entspricht 0,0158 g wasserfreiem Natriumhyposulfit; also obige 0,914 ccm = 0,0144412 g Natriumhyposulfit oder 14,4412 g dieses Salzes im Liter.

4) Eisensulfid. 10 ccm der ursprünglichen Lauge wurden mit Natronsalpeter geschmolzen und in Wasser gelöst; ein Theil des Natriumhydroxyds wurde mit Salzsäure gesättigt, wodurch das Eisenoxyd vollkommen herausfiel. Dieses wurde durch ein Filter abgeschieden, in Salzsäure gelöst und nach Reduction mit Zink durch Chamäleon bestimmt. Es wurden 1,6 ccm Chamäleon verbraucht, von welchem 40 ccm = 1 g Eisendoppelsalz waren. Demnach ist 1,6 ccm Chamäleon = $\frac{1,6}{40}$ = 0,04 g Eisensalz = 0,0057 g metallischen Eisens = 0,00896 g Eisensulfid in 10 ccm Mutterlauge, also in 1 Liter 0,896 g Eisensulfid.

5) Natriumcarbonat, -Sulfat, -Chlorid. Die stark verdünnte Lauge gab mit Baryumchlorid eine kaum bemerkbare Trübung, sie enthielt also nur unmerkliche Spuren von Natriumcarbonat und -Sulfat, welche, wie auch das -Chlorid, nach bekannten Methoden bestimmt werden können.

Erzeugniss. Uebersicht. Im Handel kommen drei Hauptsorten von Soda vor, nämlich (mit steigender Güte) 1. calcinirtes Sodasalz (Secundasoda), 2. raffinirtes Sodasalz (Primasoda, englisch: White-Alkali), 3. Krystallsoda. Dazu kommt noch, gleichsam als Uebergang

zum Aetznatron: Kaustisches Sodasalz oder Kasseler Soda. Secunda- und Primasoda sind meist gemahlen, das kaustische Sodasalz ist meist ungemahlen. — Die nebenstehende Tabelle zeigt die Zusammensetzung verschiedener Sodasorten.

Ausserdem sind im Folgenden die dieser Industrie entstammenden Handelsproducte: Bicarbonat (Mononatriumcarbonat), weisses Aetznatron (kaustische Soda), gelbliches Aetznatron (gelbliche kaustische Soda) und Antichlor (Natriumhyposulfit) besprochen worden.

Werthbezeichnung. Der Gehalt dieser Producte an Alkali, die Grädigkeit, der alkalimetrische Titer wird in Deutschland nach Procenten von Natriumcarbonat, in England nach Procenten Natriumoxyd (Na_2O) (available soda), in Frankreich (nach Decroizilles) derart ausgedrückt, dass man die Gewichtstheile Schwefelsäure [$SO_2(OH)_2$] angiebt, welche von 100 Gewichtstheilen Soda gesättigt werden.

Das übrigens rationellste deutsche Verfahren hat den Umstand gegen sich, dass man es nicht ohne Weiteres auf Aetzalkali übertragen kann. Man thut dies freilich dennoch, giebt also z. B. beim Aetznatron die Grade an, welche es besitzen würde, wenn das Natrium an Kohlensäure gebunden wäre.

Die englischen, in Frankreich Gay-Lussac'sche genannten, aber dort nicht benutzten Grade geben sämmtliches Alkali an, welches durch Säure neutralisirt wird, also auch das als Silicat, Aluminat u. s. w. vorhandene; dieses wirkt ja in vielen Fällen, z. B. in der Seifenfabrikation, wie das Carbonat. Die Verhältnisse liegen übrigens in England etwas verwickelter, wie es auf den ersten Blick scheint; Lunge beschreibt dieses folgendermaassen.

Man hat in den Fabriken das Aequivalent des Natriumoxyds nicht, wie es wirklich ist, = 31, sondern = 32 angenommen und die Probesäuren danach eingestellt. Man bekommt folglich eine zu hohe Procentigkeit heraus, welche nicht dem wirklichen Procentgehalt an Natriumoxyd entspricht. Dabei hat sich nun noch eine weitere Verschiedenheit des Handelsgebrauches zwischen den Fabriken am Tyne und in Lancashire (Liverpool) herausgebildet. Am Tyne geht man von dem Aequivalent des Natriumcarbonates aus, welches man statt 53 zu 54 annimmt, man stellt also die Probesäure so, dass 1 l derselben 54 g Natriumcarbonat sättigt. Chemisch reines Natriumcarbonat wird daher mit dieser Probesäure $^{32}/_{54}$ = 59,26 Grad anzeigen, statt 58,49 Proc., also 0,77 Proc. zu viel. Jede englische Gradangabe zeigt also um 1,316 Proc. ihres eigenen Betrages zu viel; 50 wirkliches Natriumoxyd zeigen z. B. 50 + (50 × 0,0136) = 50,66 englische Grade, wie sie am Tyne und auch von den anständigeren Handelsanalytikern in ganz England berechnet werden. Nur in Liverpool hat sich eine Praxis gebildet, welcher nicht einmal die Annahme eines irrigen Aequivalentes, sondern nur die Täuschung der Consumenten zu Grunde liegt. Man schliesst dort: „weil das ‚alte' Aequivalent des reinen Natriumcarbonates um $^1/_{54}$ grösser als das ‚neue' ist, so brauchen wir nur unsere, nach dem wirklichen Aequivalent gefundenen Procentzahlen um $^1/_{54}$ zu vergrössern, um die Handelsgrädigkeit zu erhalten; wir nennen also z. B. 53 Proc. wirkliches Natriumoxyd hier 54." Hier liegt ein Trugschluss zu Grunde, denn auch das Natriumoxyd in dem $CO(ONa)_2$ muss ja im Aequivalente steigen; nach Tynegraden, welche darauf Rücksicht nehmen, ist 53 Natriumoxyd nur

	Französische Sorten von carbonisirter und raffinirter Soda nach Tissandier					Französische Sorten von kaustischem Sodasalz nach Tissandier				Von Ringkuhl nach Unger	Liverpool Muspratt und Danson		Raffinirt	Glassoda nach Bolley	Aus der Fabrik Griesheim 1879
											Secunda für Seife	Prima raffinirt für Spiegelgl.			
Natriumcarbonat .	76,67	87,01	92,34	95,39	98,20	82,47	88,09	84,54	81,67	62,13	77,08	78,55	98,20	80,64	98,20
„ hydroyd . .	—	—	—	—	—	2,11	6,25	7,12	10,25	17,20	4,88	4,15	—	—	—
„ sulfid	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,63?	—	—	0,55?	—
„ sulfit	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,35	—	—	—	—	0,10 [1]
„ sulfat	8,51	3,25	2,15	1,50	0,35	8,80	1,62	2,15	2,50	8,66	5,11	1,70	0,35	0,65	0,69
„ chlorid . . .	12,48	6,41	3,28	2,11	0,99	4,32	2,43	3,50	4,11	3,41	7,13	5,62	0,99	7,66	0,10
„ silicat . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,56	2,40	0,25	—	—	—
„ aluminat . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,11	—	—	—	—	—
Calciumcarbonat .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,32	0,33	—	0,07	—
Eisenoxyd	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,32	0,27?	—	—	—
Unlösliches	0,12	0,22	0,08	—	0,06	0,12	0,11	0,21	0,09	0,62	0,66	0,48	0,06	1,29	0,11
Wasser	2,22	3,11	1,15	1,00	0,40	2,10	1,50	2,48	1,38	3,96	1,06	8,65	0,40	8,43	0,67

[1]) Vielleicht Hyposulfit.

= 53,70 Grad. Manche „Chemiker" gehen in Lancashire noch weiter und sagen: da das „alte" Aequivalent des Natrons um $^1/_{31}$ grösser ist als das „neue", so setzen wir zu jedem wirklichen Procent noch $^1/_{31}$ dazu, um die Handelsgrädigkeit zu bekommen. Hier wird also z. B. 50 Proc. Natriumoxyd zu $50 + (50 \times {}^1/_{31}) = 51{,}6$ Graden werden! Die renommirtesten englischen Fabriken, namentlich Tennants, Allhusen und Jarrow, verkaufen schon nach wirklichem Gehalt an Natriumoxyd; die Liverpooler Firmen, selbst die grossen unter ihnen, wollen dies noch nicht thun.

Bei den französischen Graden (nach Decroizilles) entsprechen 100 reinem Natriumcarbonat 92,45°, denn die Moleculargewichte von Natriumcarbonat und von Schwefelsäure [$SO_2(OH)_2$] verhalten sich zu einander wie 53 : 49.

Der Vorschlag von Fresenius und Will, den Werth der Soda durch einen Bruch auszudrücken, dessen Zähler die alkalimetrische Grädigkeit, dessen Nenner den Wassergehalt angebe, hat keinen Eingang gefunden.

Lunge hat eine, durch ihn ergänzte, Tabelle von Pattinson angegeben, welche die Ueberführung der verschiedenen Grade in einander erleichtert.

(Siehe die betr. Tabellen auf Seite 481 und 482.)

Sodasalz. (Secundasoda.) *Uebersicht.* Gut calcinirtes Sodasalz muss weiss, darf nicht gelb oder gar röthlich sein. Uebrigens kann häufig ein gelbliches Sodasalz, namentlich wenn Eisenoxydsalze in grösserer Menge vorhanden sind, deren Farbe in dem Sodasalz jedoch verschwindet, besser carbonisirt sein als ein rein weisses; erst wenn durch stärkeres Calciniren die Salze in Eisenoxyd übergegangen sind, tritt die gelbliche Farbe hervor; häufig ist die Farbe bläulich, welches entweder von etwas Ultramarin oder von Natriummanganat herrühren kann. Wenn die Soda grau ist, so deutet dieses auf schlechtes Carbonisiren und Calciniren; sie wird dann meist viel Natriumhydroxyd und unoxydirte Schwefelverbindungen enthalten. Nach dem Mahlen muss gute Soda nur wenige schwarze oder rothe Punkte zeigen.

Ihr Gehalt an Natriumhydroxyd darf 2 Proc. nicht übersteigen; wenn sie für die Fabrikation von Krystallsoda bestimmt ist, so wird manchmal ein Maximum von 1 Proc. Natriumhydroxyd verlangt. — Natriumsulfid darf in einer auch nur mittelmässig calcinirten und carbonisirten Soda (mit Bleipapier, besser mit einer alkalischen Bleilösung) gar nicht nachzuweisen sein. Eine Lösung von 1 g z. B. mit ewas Stärkelösung versetzt muss durch den ersten Tropfen Jodlösung gebläut werden. Geringe Mengen von niedrigen Oxydationsstufen des Schwefels fehlen nie im Sodasalz, sind aber nur nachzuweisen, wenn man grössere Mengen, z. B. 50 g, in Arbeit nimmt. Secundasoda darf nicht über 0,1 Proc. oxydirbare Schwefelverbindungen enthalten, für die meisten Fälle schaden 0,2 oder 0,3 Proc. nicht. — Natriumsulfit (Schwefligsaures Natrium) ist, wenn auch in sehr kleinen Mengen, fast regelmässig vorhanden. Von unlöslichen Stoffen darf eine gute Secunda-Soda nicht mehr als $1^1/_2$ Proc. enthalten. Sie bestehen grösstentheils aus Calcium-

Gay-Lussac's Grade Na_2O	Deutsche Grade $CO(ONa)_2$	Englische Grade Na_2O	Descroizilles' Grade $SO_2(OH)_2$	Gay-Lussac's Grade Na_2O	Deutsche Grade $CO(ONa)_2$	Englische Grade Na_2O	Descroizilles' Grade $SO_2(OH)$
0,5	0,85	0,51	0,79	17,5	29,92	17,73	27,66
1	1,71	1,01	1,58	18	30,78	18,23	28,45
1,5	2,56	1,52	2,37	18,5	31,63	18,74	29,24
2	3,42	2,03	3,16	19	32,49	19,25	30,03
2,5	4,27	2,54	3,95	19,5	33,34	19,76	30,82
3	5,13	3,04	4,74	20	34,20	20,26	31,61
3,5	5,98	3,55	5,53	20,5	35,05	20,77	32,40
4	6,84	4,05	6,32	21	35,91	21,27	33,19
4,5	7,69	4,56	7,11	21,5	36,76	21,78	33,98
5	8,55	5,06	7,90	22	37,62	22,29	34,77
5,5	9,40	5,57	8,69	22,5	38,47	22,80	35,56
6	10,26	6,08	9,48	23	39,33	23,30	36,35
6,5	11,11	6,59	10,27	23,5	40,18	23,81	37,14
7	11,97	7,09	11,06	24	41,04	24,31	37,93
7,5	12,82	7,60	11,85	24,5	41,89	24,82	38,72
8	13,68	8,10	12,64	25	42,75	25,32	39,51
8,5	14,53	8,61	13,43	25,5	43,60	25,83	40,30
9	15,39	9,12	14,22	26	44,46	26,34	41,09
9,5	16,24	9,63	15,01	26,5	45,31	26,85	41,88
10	17,10	10,13	15,81	27	46,17	27,35	42,67
10,5	17,95	10,64	16,60	27,5	47,02	27,86	43,46
11	18,81	11,14	17,39	28	47,88	28,36	44,25
11,5	19,66	11,65	18,18	28,5	48,73	28,87	45,04
12	20,52	12,17	18,97	29	49,59	29,38	45,83
12,5	21,37	12,68	19,76	29,5	50,44	29,89	46,62
13	22,23	13,17	20,55	30	51,29	30,39	47,42
13,5	23,08	13,68	21,34	30,5	52,14	30,90	48,21
14	23,94	14,18	22,13	31	53,00	31,41	49,00
14,5	24,79	14,69	22,92	31,5	53,85	31,91	49,79
15	25,65	15,19	23,71	32	54,71	32,42	50,58
15,5	26,50	15,70	24,50	32,5	55,56	32,92	51,37
16	27,36	16,21	25,29	33	56,42	33,43	52,16
16,5	28,21	16,73	26,08	33,5	57,27	33,94	52,95
17	29,07	17,22	26,87	34	58,13	34,44	53,74

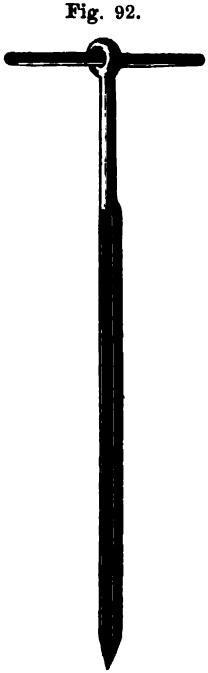
Gay-Lussac's Grade Na_2O	Deutsche Grade $CO(ONa)_2$	Englische Grade Na_2O	Descroizilles' Grade $SO_2(OH)_2$	Gay-Lussac's Grade Na_2O	Deutsche Grade $CO(ONa)_2$	Englische Grade Na_2O	Descroizilles' Grade $SO_2(OH)_2$
34,5	58,98	34,95	54,53	48	82,07	48,63	75,87
35	59,84	35,46	55,32	48,5	82,93	49,14	76,66
35,5	60,69	35,96	56,11	49	83,78	49,64	77,45
36	61,55	36,47	56,90	49,5	84,64	50,15	78,24
36,5	62,40	36,98	57,69	50	85,48	50,66	79,03
37	63,26	37,48	58,48	50,5	86,34	51,16	79,82
37,5	64,11	37,99	59,27	51	87,19	51,67	80,61
38	64,97	38,50	60,06	51,5	88,05	52,18	81,40
38,5	65,82	39,00	60,85	52	88,90	52,68	82,19
39	66,68	39,51	61,64	52,5	89,76	53,19	82,98
39,5	67,53	40,02	62,43	53	90,61	53,70	83,77
40	68,39	40,52	63,22	53,5	91,47	54,20	84,56
40,5	69,24	41,03	64,01	54	92,32	54,71	85,35
41	70,10	41,54	64,81	54,5	93,18	55,22	86,14
41,5	70,95	42,04	65,60	55	94,03	55,72	86,93
42	71,81	42,55	66,39	55,5	94,89	56,23	87,72
42,5	72,66	43,06	67,18	56	95,74	56,74	88,52
43	73,52	43,57	67,97	56,5	96,60	57,24	89,31
43,5	74,37	44,07	68,76	57	97,45	57,75	90,10
44	75,23	44,58	69,55	57,5	98,31	58,26	90,89
44,5	76,08	45,08	70,34	58	99,16	58,76	91,68
45	76,94	45,59	71,13	58,5	100,02	59,27	92,47
45,5	77,80	46,10	71,92	59	100,87	59,77	93,26
46	78,66	46,60	72,71	59,5	101,73	60,28	94,05
46,5	79,51	47,11	73,50	60	102,58	60,79	94,84
47	80,37	47,62	74,29	60,5	103,44	61,30	95,63
47,5	81,82	48,12	75,08	61	104,30	61,80	96,42

carbonat, etwas Thonerde, etwas Kieselsäure und ausser bei rothgelben, sehr schlecht aussehenden Sorten aus sehr kleinen Mengen von Eisenoxyd. — Die Feuchtigkeit darf bei frischer Soda nicht $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc., und bei guter Verpackung selbst nach einiger Zeit nicht viel über 1 Proc. betragen. Bei einem Gehalt an 2 Proc. ist die Soda häufig schon klumpig und missfarbig. Stets kommen in der Soda Natriumchlorid und -sulfat vor, üben aber fast nie, wenigstens in den Mengen, in welchen sie in ge-

wöhnlicher (nicht absichtlich „reducirter", d. h. zur Preiserniedrigung absichtlich verfälschter) Soda vorkommen, einen schädlichen Einfluss aus und werden daher im täglichen Verkehr nicht bestimmt, sondern nur für besondere Zwecke. Lunge empfiehlt jedoch den Fabriken, wöchentlich wenigstens einmal, um die Schwankungen des Betriebes zu verfolgen, eine ausführlichere Analyse eines Durchschnittsmusters der producirten Soda zu machen, und dabei wenigstens Alkalinität, Natriumhydroxyd, niedere Oxydationsstufen des Schwefels, Natriumchlorid - sulfat, unlöslichen Rückstand und Feuchtigkeit zu bestimmen.

Ausführung der Analyse. Uebersicht. Fresenius theilt in seiner Anleitung zur quantitativen Analyse (VI, 311 ff.) eine genaue, alle in der Soda möglicherweise vorkommenden Körper berücksichtigende Methode mit, auf die hier unter Wiedergabe des Verfahrens, wie es nach Lunge in den Fabriken gebräuchlich ist, verwiesen werden möge. Fresenius betont die Wichtigkeit der Bestimmung und Berücksichtigung des Wassergehaltes (wie bei der Potasche, S. 494 beschrieben, auszuführen), da die Soda als wasserfrei verpackt und ihr Gehalt auf wasserfreien Zustand bezogen und garantirt wird. Die Soda zieht aber bei längerem Lagern auf Fässern häufig Wasser an und nimmt daher (unter Gewichtszunahme der Fässer) an Gehalt ab. Bei genaueren Analysen sind auch das Natriumsilicat und -aluminat zu berücksichtigen.

Fig. 92.



Das Probeziehen. Dieses ist nicht immer leicht, namentlich bei ungemahlener Soda, weil die Stücke und das feine Pulver im Gehalt von einander abweichen; man muss daher sehr grosse Proben nehmen. Zum Probeziehen aus Fässern (bei gemahlener Soda) bedient man sich eines besonderen eisernen oder stählernen Instrumentes, Fig. 92, welches man, nachdem durch einen Centrumbohrer ein 30 mm weites Loch in einen der Fassböden gebohrt worden ist, mit schraubenförmiger Bewegung so weit wie möglich in das Fass hineinbohrt, wobei sich sein Hohlraum mit den verschiedenen Schichten der Soda füllt, man zieht dann auf einmal heraus. Der Probebohrer muss immer rostfrei und blank gehalten werden.

Auflösung. Zweckmässig wird eine grössere Menge Soda aufgelöst als gerade zur Analyse nothwendig ist; man erreicht dann mit einer schnellen, roheren Wägung ebensoviel Genauigkeit, wie bei der kleinen Probe mit einer feinen Wage, und hat daneben noch den Vortheil, ein grösseres Muster entnehmen und mehrere Proben damit machen zu können.

Alkalinität. Man löst das doppelte Aequivalent in Decigrammen auf, nimmt ein Zehntel der Lösung und titrirt mit Normalsäure. Jedes Fünftel-Cubikcentimeter der Normalsäure zeigt dann ein Procent an. Wenn man nach englischen Graden rechnet, d. h. nach Procenten von Natriumoxyd (Na_2O), so löst man 6,2 g Soda auf, verdünnt auf 200 oder 250 ccm, pipettirt davon nach dem Absetzen (was das Filtriren erspart) 20, beziehungsweise 25 ccm heraus und titrirt mit Normalsäure. Da die zur Probe entnommene Menge (0,62 g) als reines Natriumoxyd gerade 20 ccm Säure beanspruchen würde, so zeigt jedes $^{20}/_{100}$ = 0,2 ccm der Säure einen Grad an. Will man genauer arbeiten, so nimmt man z. B. 40 ccm Flüssigkeit, wo dann jeder Grad 0,4 ccm Normalsäure beansprucht etc. Wenn man nach deutschen Graden, also Procenten von Natriumcarbonat, arbeitet, so löst man das doppelte Aequivalent davon, also 10,60 g, auf, welches = 200 ccm Normalsäure ist, und pipettirt ein Zehntel davon zum Titriren heraus.

Manche Fabriken wenden nicht filtrirte oder abgeklärte Sodalösung, sondern die direct erhaltene, trübe zum Titriren an. Da das Unlösliche grossentheils als Calciumcarbonat vorhanden ist, so wird der alkalimetrische Gehalt dann höher gefunden werden, als er wirklich ist, dieses Verfahren ist daher verwerflich.

Natriumhydroxyd. Dieses wird in einem anderen Theile der Lösung, durch Fällen mit Bariumchlorid, Verdünnen auf ein bestimmtes Volum, Abfiltriren der Hälfte und Titriren mit Normalsäure bestimmt. Eine Methode von Siegwart (Wagner's Jahresber. 1874, 305) hat Lunge nicht sicher und bequem gefunden; auch die Ermittelung durch Vornahme einer Kohlendioxydbestimmung nach Fresenius und Will neben der alkalimetrischen hält er für umständlich und für unsicher, insofern das Sulfid mit als Carbonat gefunden wird. Auch bei Lunge's Verfahren geschieht dies mit dem Sulfid, ist aber, angesichts der kleinen Menge des letzteren, nicht von Belang.

Bestimmung der übrigen, verunreinigenden Bestandtheile. Diese ergiebt sich aus dem im Abschnitt „Betrieb“ (siehe Seite 470 bis 477) Gesagten.

Raffinirte Soda (Primasoda). Diese muss vollkommen weiss sein, ohne irgend welchen Stich ins Gelbe, und darf nur äusserst wenig schwarze Pünktchen zeigen (absolut frei von diesen sind nur wenige Sorten). Sie muss sich völlig klar im Wasser lösen und von Natriumhydroxyd (Aetznatron) ganz oder bis auf kleine Bruchtheile eines Procentes frei sein; Natriumsulfid oder -sulfit dürfen auch nicht einmal spurenweise vorkommen, ebensowenig Eisen. — Untersuchung s. bei Secunda-Soda.

Krystallsoda. Diese muss chemisch rein sein, wird aber vielfach, namentlich die für den Hausgebrauch bestimmte, mit Glaubersalz verfälscht. — Untersuchung s. bei Secunda-Soda.

Bicarbonat (Mononatriumcarbonat). Dasselbe kommt theilweise in sehr weissen, luftbeständigen, geruchlosen, dichten, krystallinischen Krusten von mildsalzigem und ganz wenig alkalischem Geschmack in den Handel, das englische als schneeweisses, äusserst fein gemahlenes Pulver. Das letztere verliert schon bei längerem Liegen an der Luft einen Theil seiner Kohlensäure, während die Krusten beständiger sind. Es muss sich völlig klar in Wasser lösen und nach dem Ansäuern mit Bariumchlorid und mit Silbernitrat nur schwache Fällungen geben. Von metallischen, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nachweisbaren Verunreinigungen muss es absolut frei sein. Die Anwesenheit von Sesquicarbonat ist nachgewiesen, wenn Curcumapapier geröthet wird, wenn eine kalt bereitete Lösung des Salzes beim Eingiessen in eine Magnesiumsulfatlösung eine Trübung hervorruft, oder wenn eine Lösung von Quecksilberchlorid durch sie gelb gefällt wird; reines Mononatriumcarbonat, in 15 Thln. Wasser gelöst, darf in einer Lösung von Quecksilberchlorid in 2 Thln. Wasser erst nach einigen Minuten eine weisse Trübung zeigen, welche allmälig braun wird. Der Kohlensäuregehalt muss 50 Proc. betragen (theoretisch werden 52,37 verlangt).

Die quantitative Bestimmung der Kohlensäure erfolgt in den Fabriken fast immer durch eine der Modificationen des Fresenius-Will'schen Apparates, z. B. durch die von Geissler, also durch den Gewichtsverlust beim Uebersättigen mit Säure und Trocknen des entweichenden Gases. Die umgekehrte Methode, das Natrium auf alkalimetrischem Wege zu bestimmen, weil das neutrale Salz einen höheren Titer als das saure zeigt, ist nicht zulässig, da dann alle vorhandenen fremden Salze mit als sogenanntes Bicarbonat verrechnet werden. Man kann auch die Lösung des Salzes mit Calciumchlorid und Ammoniak versetzen, kochen, das dabei gebildete Calciumcarbonat abfiltriren, auswaschen und alkalimetrisch bestimmen. Oder man versetzt mit titrirter Bariumhydroxydlösung, welche die gesammte Kohlensäure niederschlägt, giesst durch ein trocknes Filter und titrirt den Ueberschuss von Bariumhydroxyd (resp. Natriumhydroxyd) in einem aliquoten Theile der Flüssigkeit zurück. Alle diese Methoden haben den Uebelstand, dass sämmtliche Fehlerquellen auf die vorhandene kleine Menge von Binatriumcarbonat (Soda) bezogen werden und diese zu hoch oder zu niedrig erscheinen lassen. Mebus (Dingl. Journ. CCXIII, 64; Wagner's Jahresber. 1874, 304) schlägt daher vor, zwei gleiche Mengen der Substanz abzuwägen; in der einen bestimmt man das Natrium alkalimetrisch und setzt zur Lösung des anderen eine dem gefundenen Titer genau entsprechende Menge kohlensäurefreier Natronlauge zu; es wird dann die dem ursprünglich vorhandenen Binatriumcarbonat (Soda) entsprechende Menge Natriumhydroxyd ungebunden bleiben, und kann durch Versetzen mit Bariumchlorid, Filtriren durch ein trocknes Filter und Bestimmung des alkalimetrischen Titers in einem aliquoten Theile des Filtrats ermittelt werden.

Weisses Aetznatron (kaustische Soda). Dasselbe besitzt nach Lunge (a. a. O. II, 550) die folgende Zusammensetzung:

	60grädig nach Davis		70grädig nach Davis		60grädig nach Morrison	70grädig nach Morrison	nach Renner	nach Renner	nach Reichardt	60grädig vom Tynedistrict
Natriumhydroxyd . . .	72,774	75,246	83,840	89,600	70,0	82,0	72,89	64,14	53,33	75,00
„ carbonat . . .	1,419	2,536	4,686	2,481	6,0	5,0	9,20	4,11	—	1,50
„ chlorid	18,000	17,400	6,522	3,919	18,5	7,0	—	—	—	9,80
„ sulfat	6,462	4,398	4,526	3,419	5,5	6,0	14,90	27,53	33,28	10,38
„ sulfit	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,80
„ sulfid	0,063	0,027	0,025	0,025	—	—	—	—	—	0,30
„ silicat	0,304	0,297	0,463	0,304	—	—	—	—	—	0,44
„ aluminat . . .	Spur	Spur	Spur	Spur	—	—	—	—	—	0,31
Ueberschüssiges Wasser	—	—	—	—	—	—	1,53	3,12	10,50	1,47
Unlösliches	—	—	—	—	—	—	1,48	1,03	1,23	
	99,822	99,904	100,062	99,748	100,00	100,0	100,00	99,93	98,34	100,00

In England wird bei der Grädigkeit alles gerechnet, was die Probesäure neutralisirt, also auch das Carbonat, von welchem meist ein Maximalgehalt von 2 bis 3 Proc. bedingt wird. In Deutschland wird das Carbonat gar nicht, sondern nur das Hydroxyd (Aetznatron) gerechnet, aber ausgedrückt in Procenten von Carbonat.

Bezüglich der Untersuchung darf auf Art. Soda verwiesen werden. Eine Tabelle über das Volumgewicht der wässerigen Natronlauge bei 15° findet sich Lunge, Sodaindustrie II, 519, ist aber nur für reine Lösungen verwendbar.

Gelbliches Aetznatron (gelbliche kaustische Soda, Cream caustic) enthält nach Morrison etwa 70,0 Proc. Natriumhydroxyd, 5,0 Proc. Carbonat, 7,0 Proc. Natriumchlorid, 2,0 Proc. Natriumsulfat, 15,8 Proc. Wasser, 0,2 Proc. Unlösliches.

Antichlor (Natriumhyposulfit, unterschwefligsaures Natrium). Das Salz muss, besonders für photographische Zwecke, chemisch rein, namentlich frei von Natriumsulfid sein (durch Bleipapier oder durch Nitroprussidnatrium erkennbar). Ein Gehalt an Schwefelsäure wird durch Bariumchlorid in verdünnter Lösung (in concentrirter Lösung würde S_2O_3Ba niederfallen), ein solcher an Calcium durch Ammoniumoxalat gefunden. Schweflige Säure kann man, nach Entfernung etwa vorhandenen Natriumsulfids durch Zinklösung, im Filtrate vom Zinksulfid nach Ansäuerung mit Essigsäure und Zusatz von Nitroprussidnatrium an der Rothfärbung erkennen.

Um gröbere Verfälschungen quantitativ zu bestimmen, wird das Salz mit Zehntelnormaljodlösung titrirt.

Anhang, Ammoniaksoda[1]. **Uebersicht.** Die Prüfung des Ammoniaks wird wie S. 460 beschrieben, die der übrigen Rohmaterialien wie beim Leblanc-Sodaverfahren ausgeführt. Im Betriebe beschränkt sich die chemische Aufsicht auf die Bestimmung 1) des Natriums und des Ammoniaks in den verarbeiteten Stoffen (durch Titration mit Schwefelsäure), 2) der Menge des beim Regeneriren des Ammoniaks zuzusetzenden Kalkes und 3) des Kohlensäuregehalts der Kalkofengase. Die Untersuchung der Soda geschieht gleichfalls wie beim Leblanc-Verfahren, ist nur der grösseren Reinheit des hier gewonnenen Erzeugnisses wegen einfacher als dort.

Betrieb. Für die Titrationen mit Schwefelsäure ist die Schwefelsäure, wie allgemein in den Sodafabriken, so gestellt, dass 10 ccm 1 g Binatriumcarbonat (Soda) entsprechen. Mit dieser Schwefelsäure werden auch die Ammoniakverbindungen titrirt, nachdem dieselben mit

[1]) Nach den gefälligen Mittheilungen von Herrn Honigmann (Aachen.)

Aetznatron destillirt sind, wobei das Destillat in der Titrirsäure aufgefangen wird. Die gefundenen Säuregrade rechnet man der Einfachheit wegen nicht auf Ammoniak um (im Verhältniss von 53 zu 17), sondern richtet sich bei allen Bestimmungen, sei es nun Binatrium-, Mononatrium-, Biammonium-, Monammoniumcarbonat oder Ammoniak, allein nach den Säuregraden.

Beispiel. Um die Menge des gewonnenen Mononatriumcarbonats (Bicarbonat) zu finden, werden 10 ccm von der Lauge (die Natriumchlorid und Ammoniak enthält) vor und nach dem Ausfällen des Salzes durch Kohlendioxyd titrirt. Gesetzt, die ganze Lauge betrage 10,0001 und habe zuerst 20^0 gezeigt, d. h. 20 ccm Schwefelsäure zum Sättigen gebraucht, so wird sie nachher nur etwa 4^0 zeigen. Die Differenz $20 - 4 = 16^0$ giebt nun durch höchst einfache Rechnung die Menge des gewonnenen Mononatriumcarbonats an. 10 ccm Lauge haben $16^0 = 1{,}6$ g Natriumcarbonat, $CO.(ONa)_2$, gezeigt, also $10{,}0001 = 100 \times 10{,}000 \times 0{,}0016$ kg $= 1600$ kg. Es wird dabei natürlich vorausgesetzt, dass die Trennung des Mononatriumcarbonats (Bicarbonats) von der Lauge genau war.

Beim Austreiben des Ammoniaks aus Salzen mit Natron- oder Kalilauge soll man die Beendigung des Vorganges am Geruch erkennen können. In heissen Dämpfen lassen sich so nach Honigmann noch 2 Zehntausendstel Ammoniak wahrnehmen.

Ob die Menge des Kalkes genügend gewesen ist, erkennt der Arbeiter bei jeder Charge daran, dass eine Probe nach vollständigem Auskochen des Ammoniaks auf Zufügen von Kalk oder Aetznatron keinen Ammoniakgeruch mehr zeigt.

Zur Kohlensäurebestimmung der Kalkofengase dient ein Winkler'scher Gasbestimmungsapparat. Dieser zeichnet sich durch grosse Einfachheit aus und lässt sich auch von den Arbeitern sicher handhaben.

---

11) Schwefelregeneration aus dem Sodarückstande.

Uebersicht. Die, im Folgenden mitgetheilte, von R. Jurisch in der Chem. Ind. (III, 159) veröffentlichte Methode bezieht sich freilich nur auf die Regeneration nach Mond, dürfte jedoch auch auf andere Verfahren mit entsprechenden Abänderungen übertragbar sein. Sie giebt zur zahlenmässigen Beurtheilung der Laugen genaue Anleitung, und erlaubt nicht nur zu unterscheiden, ob die Lauge über- oder unterblasen, sondern auch genau anzugeben, wie weit die Oxydation über oder unter dem richtigen Stadium angekommen sei.

Ausführung der Proben. I. Probe: Man nehme 3,2 ccm Schwefellauge, füge eine Lösung von Natriumacetat und dann eine reichliche Menge von Zinksulfat in Lösung hinzu; verdünne auf 200 ccm, filtrire 100 ccm davon ab, füge etwas Stärkeschleim hinzu und titrire mit Zehntel-Normal-Jodlösung (12,7 g J. pr. l); multiplicire die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Jodlösung mit 2, um die Anzahl Cubikcentimeter zu erhalten, welche bei dieser Probe erfordert werden.

II. Probe: Man nehme 3,2 ccm derselben Schwefellauge, füge etwas Stärkeschleim hinzu und titrire mit Zehntel-Normal-Jodlösung.

III. Probe: Man entfärbe die Flüssigkeit, welche in der zweiten Probe erhalten wurde, durch Hinzufügung eines Tropfens einer Lösung von dithionigsaurem Natrium, füge etwas Lackmustinctur hinzu und titrire mit Zehntel-Normal-Kalilösung (5,6 g H K O pr. l).

Die Schwefellauge enthält dithionigsaures Calcium, ($Ca S_2 O_3$), Calciumhydrosulfür, ($H_2 Ca S_2$), und Calciumhyposulfide verschiedener Zusammensetzung. Für die täglichen Proben können aber die letzteren Verbindungen einfach als $Ca S_2$ betrachtet werden, da die Schwefellaugen nur sehr kleine Mengen Schwefel mehr enthalten, als der Formel $Ca S_2$ entspricht. Beim Titriren mit Jodlösung finden folgende Reactionen statt: $2 (Ca S_2 O_3) + 2 J = Ca S_4 O_6 + Ca J_2$; $Ca S_2 + 2 J = Ca J_2 + S_2$; $H_2 Ca S_2 + 4 J = Ca J_2 + S_2 + 2 H J$. 1 ccm der gebrauchten Jodlösung (0,0127 g J) zeigt daher an: 0,0152 g $Ca S_2 O_3$, 0,0052 g $Ca S_2$, 0,00265 g $H_2 Ca S_2$, oder auch 0,0064 g S in der Form von $Ca S_2 O_3$, 0,0032 g S in der Form von $Ca S_2$, 0,0016 g S in der Form von $H_2 Ca S_2$. Oder anders ausgedrückt, 32 g S werden angezeigt: in der Verbindung $Ca S_2 O_3$ durch einhalbmal 127 g Jod, in der Verbindung $Ca S_2$ durch einmal 127 g Jod, in der Verbindung $H_2 Ca S_2$ durch zweimal 127 g Jod. — Die erste Probe giebt, da aller Schwefel des $H_2 Ca S_2$ und des $Ca S_2$ als Zinksulfid ausgefällt wird, nur diejenige Menge Jod, welche dem vorhandenen $Ca S_2 O_3$ entspricht. Die zweite Probe giebt die Menge Jod, welche durch sämmtliche vorhandenen Schwefelverbindungen beansprucht wird. Die Differenz ergiebt daher diejenige Jodmenge, welche für $H_2 Ca S_2$ und $Ca S_2$ zusammen nöthig ist. Die Reaction von Jod auf $H_2 Ca S_2$ findet nur statt unter gleichzeitiger Bildung einer gewissen Menge Jodwasserstoffsäure, welche dem ausgefällten Schwefel äquivalent ist, d. h. für je zwei Atome Schwefel, welche gefällt werden, entstehen zwei Moleküle Jodwasserstoff. Durch die dritte Probe bestimmt man die Menge des so gebildeten Jodwasserstoffs durch Titration mit Zehntel-Normal-Kalilösung: $2 H J + 2 H K O = 2 K J + 2 H^2 O$. 1 ccm der Kalilösung (0,0056 g H K O) zeigt 0,0128 g Jodwasserstoff oder 0,0032 g Schwefel in der Verbindung $H_2 Ca S_2$ an. Für diese Mengen Schwefel sind in der zweiten Probe 0,0254 g Jod erforderlich gewesen. Oder 1 ccm Zehntel-Normal-Kalilösung zeigt 2 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung an, welche für den Schwefel in der Verbindung $H_2 Ca S_2$ verbraucht wurden. Wenn man also die Anzahl der Cubikcentimeter Kalilösung, wie sie aus der dritten Probe gefunden ist, verdoppelt und diese Zahl von der An-

zahl der Cubikcentimeter Jodlösung abzieht, welche für CaS_2 und H_2CaS_2 zusammen erfordert wurden, so erhält man die Anzahl der Cubikcentimeter Jodlösung, welche für CaS_2 oder vielmehr für die Mengen des in der Schwefellauge in der Form von CaS_2 oder von höheren Sulfiden des Calciums enthaltenen Schwefels nöthig ist. Die Menge Jod also, welche von den drei Hauptbestandtheilen der Schwefellauge beansprucht wird, erhält man bezüglich des CaS_2O_3 durch die Anzahl der Cubikcentimeter der ersten Probe; bezüglich des H_2CaS_2 durch die doppelte Anzahl der Cubikcentimeter Kalilösung der dritten Probe; bezüglich des CaS_2 durch die Differenz zwischen der Anzahl der Cubikcentimeter der zweiten Probe und der Summe der Anzahl von Cubikcentimetern, welche die beiden anderen Bestandtheile beanspruchen.

Berechnung. 1) Gesammt-Schwefelmenge in der Lauge. Bezeichnet man mit x die Anzahl der Cubikcentimeter Zehntel-Normal-Jodlösung der ersten Probe, mit y diejenige der zweiten Probe und mit z die Anzahl der Cubikcentimeter Zehntel-Normal-Kalilösung der dritten Probe; — und angenommen 3,2 ccm Schwefellauge enthalten A g Schwefel in der Form CaS_2O_3, C g Schwefel in der Form von H_2CaS_2, B g Schwefel in der Form von CaS_2, so ergiebt sich aus dem Vorstehenden, dass $A = 0{,}0064\ x$ enthalten in $0{,}0152\ x$ g CaS_2O_3, $C = 0{,}0016\ (2z)$ enthalten in $0{,}00265\ (2z)$ g H_2CaS_2, $B = 0{,}0032\ (y - 2z - x)$ enthalten in $0{,}0052\ (y - 2z - x)$ g CaS_2. — Daraus ergiebt sich für die Gesammtmenge des in 3,2 ccm Schwefellauge enthaltenen Schwefels (S_{tot}), folgender Ausdruck: $S_{tot} = A + B + C, = 0{,}0064\,x + 0{,}0016\ (2z) + 0{,}0032\ (y - 2z - x), = 0{,}0032\ (x + y - z)$ g in 3,2 ccm Lauge, oder $= (x + y - z)$ g pr. l. — Das specifische Gewicht der Schwefellaugen variirt zwischen 1,04 bis 1,10, liegt jedoch wenigstens bei etwa 1,06. Begeht man nun den kleinen Fehler, die Dichtigkeit der Lauge gleich derjenigen des Wassers zu setzen, so wiegen die 3,2 ccm Lauge 3,2 g. Man erhält daher den Procentgehalt der Lauge am Gesammt-Schwefel aus der Proportion $3{,}2 : 0{,}0032\ (x + y - z) = 100 : S_{tot}$;

$S_{tot} = \frac{x + y - z}{10}$ Proc. Diese Formel giebt ein zu grosses Resultat, weil das specifische Gewicht der Lauge grösser als Eins ist. Die wirkliche Gesammtschwefelmenge würde liegen zwischen den Grenzen $\frac{x + y - z}{10}$ und $\frac{x + y - z}{11}$ Proc. Diese Formel giebt aber andererseits auch ein zu kleines Resultat, da ja, wie schon Eingangs bemerkt, die Schwefellauge etwas mehr Schwefel enthält, als der hier angenommenen Formel CaS^2 entspricht. — Die Formel ist also mit zwei Fehlern behaftet, welche die Tendenz haben, einander auszugleichen.

2) Der aus der Lauge ausfällbare Schwefel. Für den Fabrikanten ist von der Gesammt-Schwefelmenge nur derjenige Antheil

von Nutzen, welcher durch Salzsäure ausfällbar ist. Es ist daher eine schnelle Bestimmung dieses Antheils besonders wünschenswerth. — Bei der Zersetzung der Schwefellauge mit Salzsäure finden folgende Reactionen statt: $Ca S_2 O_3 + 2 Ca S_2 + 6 HCl = 3 Ca Cl_2 + 3 H_2 O + 6 S$; $Ca S_2 O_3 + H_2 Ca S_2 + 4 HCl = 2 Ca Cl_2 + 3 H_2 O + 4 S$. Wenn die Lauge nur $Ca S_2 O_3$ und $2 Ca S_2$ enthielte, so würde aller darin enthaltene Schwefel durch Salzsäure ausgefällt werden. Bei den Jodproben würde diese Schwefellauge erfordert haben: Für $Ca S_2 O_3$ ... 1 Jod, für $2 Ca S_2$ ... 4 Jod, im Ganzen 5 Jod. Wenn die Lauge nur $Ca S_2 O_3$ und $H_2 Ca S_2$ enthielte, so würde ebenfalls aller darin enthaltener Schwefel durch Salzsäure ausgefällt werden. Die erforderlichen Jodmengen würden betragen für $Ca S_2 O_3$ ... 1 Jod, für $H_2 Ca S_2$ ... 4 Jod, im Ganzen ... 5 Jod. Eine gemessene Menge Schwefellauge, aus welcher auf Zusatz einer genügenden Menge Salzsäure aller darin enthaltene Schwefel gefällt wird, erfordert daher 5 Gewichtseinheiten Jod. Wenn man aber durch Zusatz von neutraler Zinklösung allen in $Ca S_2$ und in $H_2 Ca S_2$ enthaltenen Schwefel als $Zn S$ ausgefällt hat, so erfordert dieselbe Menge Schwefellauge nur 1 Gewichtseinheit Jod. — Daher verhält sich bei einer solchen normalen Schwefellauge die Anzahl der Cubikcentimeter Jodlösung der ersten Probe zu der Anzahl der Cubikcentimeter Jodlösung der zweiten Probe, oder x zu y, wie 1 zu 5; oder es ist $5x = y$. Zugleich ist $A = \frac{B}{2} + C$. Wenn die Schwefellauge mehr $Ca S_2 O_3$ enthält, als der Formel $[2 Ca S_2 O_3 + (2 Ca S_2 + H_2 Ca S_2)]$ entspricht, d. h. wenn die Oxydation zu lange gedauert hat, so entweicht auf Zusatz von Salzsäure schweflige Säure und zwar geht, wie die Formel $Ca S_2 O_3 + 2 HCl = Ca Cl_2 + S O_2 + S + H_2 O$ lehrt, die Hälfte des in dem Ueberschuss an $Ca S_2 O_3$ enthaltenen Schwefels in dieser Weise verloren. Die Lauge heisst „überblasen". Wenn die Schwefellauge weniger $Ca S_2 O_3$ enthält, als der Formel $2 Ca S_2 O_3$, $2 Ca S_2$, $H_2 Ca S_2$ entspricht, d. h. wenn die Oxydation nicht lange genug gedauert hat, so entweicht auf Zusatz von Salzsäure Schwefelwasserstoffgas; und zwar geht die Hälfte des in dem Ueberschuss an $Ca S_2$ enthaltenen Schwefels und aller in dem Ueberschuss an $H_2 Ca S_2$ enthaltene Schwefel als $H_2 S$ verloren, wie folgende Formeln veranschaulichen: $Ca S_2 + 2 HCl = Ca Cl_2 + H_2 S + S$ und $H_2 Ca S_2 + 2 HCl_2 = Ca Cl_2 + 2 H_2 S$, die Lauge heisst in diesem Falle „unterblasen".

Ueberblasene Schwefellauge. In der überblasenen Lauge ist ein Ueberschuss an $Ca S_2 O_3$ über die normale Menge vorhanden, d. h. es ist $A > \frac{B}{2} + C$, oder was dasselbe sagt: $5x > y$. Auf Zusatz von Salzsäure geht die Hälfte dieses Ueberschusses als $S O_2$ verloren und daher beträgt die wirklich niedergeschlagene Schwefelmenge ($S_{fäl}$) nur $S_{fäl} = (A + B + C) - \frac{1}{2} (A - \frac{B}{2} - C)$. Setzt man hier die

numerischen Werthe ein, so erhält man: $S_{fäl} = 0{,}0032\,(x + y - z) - {}^1/_2$ $[0{,}0064\,x - 0{,}0016\,(2\,z) - 0{,}0016\,(y - 2\,z - x)] = 0{,}0032\,(x + y - z) - 0{,}0032\left(\frac{5}{4}\,x - \frac{1}{4}\,y\right)$ g. In diesem Ausdrucke giebt das erste Glied, wie oben gezeigt, den Procentgehalt der Lauge an S_{tot}, das zweite Glied die Procentmenge des Verlustes, wie folgende einfache Umformung zeigt: $S_{fäl} = \frac{x + y - z}{10} - \frac{5\,x - y}{40}$ Proc. Die Menge des ausfällbaren Schwefels ist um so grösser, je kleiner die Differenz $5\,x - y$ ist. Nähert sich dieselbe der Null, so erhält man für $5\,x = y$ die normale Schwefellauge $S_{fäl} = S_{tot} - 0$.

Unterblasene Schwefellauge. Die unterblasene Lauge enthält einen Ueberschuss an $Ca\,S_2$ und $H_2\,Ca\,S_2$ über die normale Menge, d. h. es ist $A < \frac{B}{2} + C$, oder was dasselbe sagt: $5\,x < y$. Jeder Cubikcentimeter Jodlösung in dem Ueberschuss von y über $5\,x$ zeigt, wie oben bemerkt, 0,0016 g Schwefel in Gestalt von $H_2\,Ca\,S_2$, oder 0,0032 g Schwefel in Gestalt von $Ca\,S_2$ an. Aus der ersten Verbindung wird auf Zusatz von Salzsäure aller Schwefel als $H_2\,S$ ausgetrieben. Aus der zweiten Verbindung jedoch nur die Hälfte, während die andere Hälfte als Schwefel gefällt wird. Daher zeigen in jedem Falle die $(y - 5\,x)$ ccm Jodlösung 0,0016 $(y - 5\,x)$ g Schwefel in Gestalt von basischen Calciumverbindungen als verloren an. Dieser Verlust V in Procenten des Laugengewichts ausgedrückt, ergiebt sich aus der Proportion $3{,}2 : 0{,}0016\,(y - 5\,x) = 100 : V$, $V = \frac{y - 5\,x}{20}$ Procent. Jeder Cubikcentimeter Jodlösung, welcher in der zweiten Probe mehr verbraucht wird, als die Zahl $5\,x$ angiebt, zeigt also einen Verlust von 0,05 Proc. Schwefel an. Also beträgt die ausfällbare Schwefelmenge in diesem Falle: $S_{fäl} = \frac{x + y - z}{10} - \frac{y - 5\,x}{20}$ Proc. Diese Formel kann man auch durch folgende Betrachtungen ableiten: Wenn $\frac{B}{2} + C > A$ ist, so geht in dem Ueberschuss der alkalischen Calciumverbindungen auf Zusatz von Salzsäure die Hälfte des als B vorhandenen Schwefels, und aller als C vorhandene Schwefel als $H_2\,S$ verloren, d. h. der Verlust beträgt $\left(\frac{B}{2} + C - A\right)$ g Schwefel, die ausfällbare Schwefelmenge beträgt also: $S_{fäl} = (A + B + C) - \left(\frac{B}{2} + C - A\right) = 0{,}0032\,(x + y - z)$ $- 0{,}0032\left(\frac{y}{2} - \frac{5\,x}{2}\right)$ g $= \frac{x + y - z}{10} - \frac{y - 5\,x}{20}$ Proc. Die Menge des ausfällbaren Schwefels ist um so grösser, je mehr der Ausdruck $y - 5\,x$ sich der Null nähert, bis im Falle $y = 5\,x$ die gemeinsame Grenze der normalen Lauge erreicht wird.

Man hat also zur Beurtheilung der Laugen folgende Regel: Um den ausfällbaren Schwefel zu finden, multiplicire man die Anzahl der Cubikcentimeter Jodlösung der ersten Probe mit 5. Ist dies Product grösser, als die Anzahl der Cubikcentimeter der zweiten Probe, so ist die Lauge „überblasen". Ist dies Product kleiner, als die Anzahl der Cubikcentimeter Jodlösung der zweiten Probe, so ist die Lauge „unterblasen". Man subtrahire die kleinere Zahl von der grösseren, und dividire die Differenz im ersten Falle durch 40, im zweiten Falle durch 20. Den auf diese Weise erhaltenen Quotienten subtrahire man von der Gesammtmenge des vorhandenen Schwefels. Will man statt der so gefundenen Procente in Bezug auf das Laugengewicht lieber Gramm per Liter haben, so hat man die Procentzahlen einfach mit 10 zu multipliciren. Man entfernt dadurch aus dem Resultat denjenigen Fehler, welcher aus dem specifischen Gewicht der Lauge herrührt, lässt aber den anderen Fehler bestehen, welcher durch die Annahme veranlasst ist, dass die Lauge bloss CaS_2 enthalte, und keine höheren Sulfide.

Potasche[1]).

Uebersicht. Für die deutsche Potaschenindustrie kommen nur die Verarbeitungen von Chlorkalium, von Schlempekohle und von Wollschweiss in Betracht. Die erstere schliesst sich bezüglich der Beaufsichtigung so sehr der des Leblanc-Sodaprocesses an, dass auf diesen verwiesen werden kann. Ebenso bieten die Untersuchungen bei der Verarbeitung von Wollschweiss im Hinblick auf die von Schlempekohle so wenig Eigenthümliches, dass auch hier ein blosser Hinweis genügen wird. Es soll daher bezüglich der Fabrikation im Folgenden nur von der Schlempekohlenpotasche die Rede sein. Der Rohstoff wird, da seine Zusammensetzung ausserordentlich mannigfaltig ist, nur nach seinem Gehalt an Kaliumcarbonat gehandelt; nur dieses kommt daher bei der Werthbestimmung in Frage. Im Betrieb (Raffiniren) werden die bei verschiedenen Temperaturen und Concentrationen nach einander sich abscheidenden Salze: Kaliumsulfat, Kaliumchlorid und Kaliumnatriumcarbonat durch die Analyse controlirt. — Unter „Erzeugniss" ist die von Grüneberg angegebene Methode, den Werth der Potasche zu bestimmen, welche nach Mohr allgemein angenommen ist (?), nach Mohr (Titrirmethode V. Aufl., 456) mitgetheilt.

[1]) Verf. ist Herrn W. Graff (Lesum) für gefällige Unterstützung sehr verpflichtet.

Rohstoff. *Uebersicht.* Der Gehalt an Kaliumcarbonat wird gewöhnlich so in Rechnung gebracht, dass man den Preis für 1 Pfund davon feststellt (der Ausdruck lautet gewöhnlich „per Procent kohlensaures Kalium 15 Pfennig").

Probeziehen. Die für die Analyse maassgebende Probe wird meist vom Käufer gezogen und zwar in der Weise, dass von einem jeden Fasse einer Sendung nach Anbohren einer beliebigen Stelle mit einem sogenannten Centrumbohrer [1]) mittelst Pincette oder Löffel einige Gramme (wobei man die Aufnahme von Feuchtigkeit möglichst vermeidet) herausgenommen und in ein gut zu verschliessendes Glas gefüllt werden. Die Gesammtprobe wird in einem erwärmten Mörser gut verrieben, gemischt und in zwei Gläser gefüllt, von denen eins versiegelt als Probe für etwaige Differenzen aufbewahrt oder dem Verkäufer zugeschickt wird. Diese Art des Probeziehens liefert, obwohl sie ja für den Käufer die beste Controle bietet, nicht immer befriedigende Resultate. Man kann zuweilen von einer und derselben Waggonladung zweimal Probe nehmen und bei der Analyse dieser beiden Proben eine Differenz von mehreren Procenten finden. Richtiger (an einigen Orten auch ausgeführt) wird vom Fabrikanten des Rohmaterials von jedem Brande vor dem Verpacken Muster genommen, die verschiedenen Muster werden dann in einem Glase vereinigt und der Sendung beigegeben.

Die Analyse selbst. Uebersicht. Bei dieser kommen in Betracht: Bikaliumcarbonat (Potasche), Binatriumsulfat (Sulfat), Kaliumchlorid, Binatriumcarbonat (Soda), Feuchtigkeit und häufig Unlösliches. Die Analyse wird in der Regel nach dem im Nachfolgenden beschriebenen Gange vorgenommen. Derselbe ist rasch ausführbar und genügt vollkommen für technische Zwecke. Allerdings werden etwa vorkommendes Kaliumsilicat oder -Phosphat mit als Kaliumcarbonat in Rechnung gebracht, aber für die meisten Zwecke, namentlich für die Seifenfabrikation, ist es ja gleichgültig, ob das Kalium an Phosphorsäure oder Kohlensäure gebunden ist, da beim Umsetzen mit Kalk doch immer Kaliumhydroxyd gebildet wird.

Feuchtigkeit. Zur Bestimmung derselben werden 10 bis 12 g im tarirten Tiegel abgewogen, im geschlossenen Tiegel längere Zeit der schwachen Rothgluth ausgesetzt und nach dem Erkalten im Exsiccator wieder gewogen. Die Gewichtsabnahme wird als Feuchtigkeit in Rechnung gebracht.

Unlösliches. Nach erfolgter Wasserbestimmung wird der Tiegel nebst Inhalt im Becherglase mit Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit wird durch ein vorher bei 120° C. getrocknetes und dann gewogenes Filter filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, worauf man das Filtrat auf 250 ccm auffüllt. Der Rückstand auf dem Filter wird wieder bei 120° getrocknet, gewogen und als Unlösliches aufgeführt. Das Aus-

[1]) Vergl. S. 483.

waschen mit heissem Wasser beziehungsweise Auskochen ist erforderlich, da die fein vertheilte Kohle sehr leicht Salze zurückhält.

Alkalimetrische Bestimmung. 50 ccm des Filtrats beziehungsweise der nicht filtrirten Lösung werden mit Normalschwefelsäure resp. Normalnatronlauge titrirt, worauf man vorläufig Kalium und Natrium zusammen als Kaliumcarbonat berechnet. Als Indicator ist Lackmus, wenn man nur nach dem Ansäuern alles Kohlendioxyd durch längeres Kochen entfernt, reichlich so scharf, wie die neuerdings vorgeschlagenen Indicatoren Phenol, Phtaleïn, Fluoresceïn, Apfelsinenschalentinctur etc. Bei den letzteren beeinträchtigt entweder Kohlendioxyd oder Schwefelwasserstoff, von Schwefelalkalien herrührend, die Reaction.

Kaliumchlorid. Zur Bestimmung desselben werden weitere 50 ccm mit $^1/_{10}$ Silberlösung und Bikaliumpychromat als Indicator titrirt.

Selbstverständlich wird vorher mit Salpetersäure neutralisirt und ein geringer Ueberschuss durch reines, chlorfreies Kaliumcarbonat fortgenommen. Geringe alkalische Reaction beeinträchtigt die Operation nicht.

Kaliumsulfat. Zur Bestimmung desselben werden 50 ccm, bei geringem Gehalt der Potasche an diesem Salze auch wohl 100 ccm in bekannter Weise nach dem Uebersättigen mit Salzsäure mittelst Bariumchlorid gefällt. Die Wägung des Bariumsulfats ist den verschiedenen Titrirmethoden vorzuziehen, die Operation verläuft sehr schnell, wenn man nur in reichlich verdünnter Lösung und im Sieden fällt. Der Niederschlag setzt sich dann sehr schnell ab und geht, wenn man im Anfang dreimal decantirt, nicht durchs Filter.

Gesammtkalium. Weitere 10 ccm werden mit Salzsäure übersättigt und, wenn Sulfat vorhanden, mit einigen Tropfen Bariumchloridlösung versetzt; der Niederschlag wird filtrirt und ausgewaschen, das Filtrat dampft man ein, der dabei entstehende Rückstand wird wieder in Wasser aufgenommen, wenn nöthig filtrirt und mit reichlich Platinchlorid unter Zusatz von Glycerin (nach dem Vorschlage von Ulex) zur Trockne beziehungsweise zum Syrup verdampft und möglichst alle Salzsäure verjagt. Den Rückstand wäscht man mit möglichst hochgrädigem Alkohol aus und verfährt weiter wie bekannt [1]).

Bikaliumcarbonat (kohlensaures Kalium) und Binatriumcarbonat (kohlensaures Natrium). Von dem gefundenen Kaliumgehalt wird die dem Kaliumchlorid und Kaliumsulfat entsprechende Menge abgezogen und der Rest als Kaliumcarbonat in Rechnung gebracht. Die Differenz zwischen diesem und dem alkalimetrisch gefundenen wird auf eine äquivalente Menge Natriumcarbonat umgerechnet und als solches bei der Analyse aufgeführt.

Beispiel nach Mohr (Lehrbuch der Titrirmethoden V. Aufl., 459 ff.). Das in einzelnen Theilen etwas abweichende Verfahren von

[1]) Vergl. S. 450.

Mohr liefert zugleich ein Beispiel und damit einen Anhalt für die Zusammensetzung der Schlempekohle:

Es wurden 100 g einer Schlempekohle genau abgewogen, mit destillirtem Wasser erwärmt, auf ein Filtrum gebracht, dessen Trichter auf einer Literflasche stand. Es wurde mit heissem, destillirtem Wasser ausgewaschen, bis die Literflasche gefüllt war. So waren 1000 ccm Lösung erhalten, von denen 100 ccm = 10 g roher Schlempekohle waren. Die alkalische Reaction im Filtrat verschwand nicht, es ist eben nicht möglich, die Kohle durch Wasser ganz zu erschöpfen, weil in ihr das schwer lösliche Doppelsalz von Kalium- und Calciumcarbonat enthalten ist, welches sich nur sehr langsam zersetzt. Die Auswaschung mit dem zehnfachen Gewichte Wasser muss für alle praktischen Zwecke als genügend erscheinen.

1) 100 ccm (= 10 g Substanz) der Lösung wurden zur Trockne verdampft, stark erhitzt und dann mit der Schale, nachdem sie in einer Glocke mit Chlorcalcium erkaltet war, gewogen. Der Inhalt der Schale wog 7,729 g. Es waren somit 77,29 Proc. löslicher Salze und 22,71 Proc. unlöslicher und Feuchtigkeit vorhanden.

2) 100 ccm der Lösung wurden mit Normalsalzsäure und Lackmus auf Roth titrirt; es waren 78,4 ccm Normalsalzsäure erforderlich.

3) 100 ccm der Lösung wurden mit Salzsäure übersättigt und mit Bariumchlorid gefällt, das Bariumsulfat wurde geglüht und gewogen; es wog 0,6865 g.

4) 10 ccm (= 1 g Substanz) der Lösung wurden mit Salpetersäure fast neutralisirt und mit Zehntel-Silberlösung zur Ermittelung des Chlors titrirt. Es wurden 34,52 ccm davon verbraucht.

5) 100 ccm der Lösung wurden zum Kochen erhitzt, und durch Weinsäure gerade gesättigt. Die Weinsäure war vorher in gleicher Menge auf den beiden Wagschalen vertheilt, so dass die Wage vor dem Versuche im Gleichgewicht stand. Die Sättigung geschah aus der einen Wagschale. Als die Sättigung eingetreten war, wurde aus der anderen Wagschale soviel Weinsäure weggenommen, dass die Wage wieder ins Gleichgewicht kam und diese Menge Weinsäure zu der gesättigten Flüssigkeit gesetzt, das Ganze wurde dann zur Trockne gebracht. Die erkaltete Salzmasse weichte man in gesättigter Weinsteinlösung auf, brachte sie auf ein Filtrum und wusch so lange mit Weinsteinlösung, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr saurer war als die reine Weinsteinlösung, nämlich bis 10 ccm des Filtrats von sechs Tropfen Normalkali gebläuet wurden. Der Niederschlag wurde in eine Porzellanschale gebracht, mit Lackmus versetzt und mit Normalkali gesättigt. Es wurden 78,2 ccm Normalkali verbraucht. Diese entsprechen 78,2 × 0,06911 = 5,404 g = 54,04 Proc. Kaliumcarbonat, einschliesslich des ganzen Kaliumgehaltes der Probe.

Aus diesen Thatsachen lässt sich die Zusammensetzung der löslichen Bestandtheile in folgender Art berechnen. Aus 3) gehen die 0,6865 g

Bariumsulfat mit dem Factor 0,7477 in 0,5133 = 5,133 Proc. Kaliumsulfat über. Aus 4) gehen die 34,52 ccm Zehntel-Silberlösung mit der Atomzahl des Kaliumchlorids (× 0,007457) in 0,25721 g = 25,721 Proc. Kaliumchlorid über. In 5) haben wir die ganze Summe des Kaliumcarbonats zu 54,04 Proc. gefunden; davon gehen aber ab das Kaliumsulfat, mit dem Factor 0,7934 in 4,0725 Proc. Kaliumcarbonat umgerechnet, und das Kaliumchlorid mit dem Factor 0,9268 ebenfalls, und zwar in 23,837 Proc. Kaliumcarbonat. Beide zusammen machen 27,9095 Proc. aus, von 54,04 abgezogen bleiben 26,1305 Proc. Kaliumcarbonat. In 2) fanden wir die ganze Alkalität = 78, 4 × 0,06911 = 5,4182 g = 54,182 Proc. Kaliumcarbonat, davon ziehen wir die 26,1305 wirkliches Kaliumcarbonat aus 4) ab, so bleiben 28,0517 Proc. Kaliumcarbonat, welche mit dem Factor 0,7669 in 21,503 Proc. Natriumcarbonat übergehen. Demnach enthielt die Potasche: 26,1305 Kaliumcarbonat, 21,5030 Natriumcarbonat, 5,1330 Kaliumsulfat, 25,7210 Kaliumchlorid, 22,7100 Unlösliches und Feuchtigkeit aus 1).

Betrieb. Der Gang der Analyse ist derselbe wie beim „Rohstoffe", wenn auch Vorherrschen des einen oder anderen Bestandtheiles geringe Abänderungen, die sich von selbst ergeben, bedingt.

Erzeugniss. Potasche. *Uebersicht.* Die Potasche ist eine krümliche, bläulichweisse (von Kaliummanganat), grau (von Kohlentheilchen), oder von Eisenoxyd oder Kupferoxydul röthlichweiss gefärbte blasige Salzmasse von stark laugenartigem Geschmack und sehr zerfliesslich. Blumauer[1]) unterscheidet nachstehende Handelssorten: a) Deutsche Potasche, Primaqualität aus Stassfurter Kalisalzen. Ganz weisse, staubfreie, mit griessartigen Körnern vermischte, pulverige Masse, löslich in 4 Theilen Wasser bei geringem Rückstand, mit etwa 90 Proc. Kaliumcarbonat und höchstens 3 Proc. Natriumverbindungen, Preis 75 Mark pr. 100 kg. b) Deutsche Potasche, einfach gereinigt, fast weisse, unregelmässige Brocken mit Pulver, mindestens 80 Proc. Kaliumcarbonat und höchstens 6 Proc. Natriumsalze. 69 Mark. c) Illyrische Potasche. Ganz weisse, trockene Brocken mit mindestens 80 Proc. reinem Kalium- und 2 bis 3 Proc. Natriumcarbonat, fast ganz aus dem Handel durch a) und b) verdrängt. 78 Mark. d) Amerikanische Potasche, und zwar sehr reine Perlasche zu 102 Mark und Steinasche mit an 74 Proc. Kaliumcarbonat und mehr Natriumsalz, 84 Mark, beide Sorten mit 4 bis 50 Proc. Kaliumhydroxyd, durch a) und b) dem Markte entfremdet. e) Deutsche und Mährische Rübenasche. Grauweisse, sehr harte, trockene Brocken, in vier Theilen Wasser bei merklichem Rückstand löslich mit 70 bis 75 Proc. Kaliumcarbonat und Alkalihydroxyd, wovon 12 bis 18 Proc. Natriumhydroxyd. 60 Mark. f) Russische Potasche und

[1]) Polyt. Centralbl. 1869, S. 1036.

zwar α) Kasansche ächte Holzasche, in Brocken und Pulver von ungleicher Härte, weissgrau oder schmutzig bläulich von Kaliummanganat, oder von Eisenoxyd geröthet, mit etwa 60 Proc. Kaliumcarbonat. 57 Mark. β) Sonnenblumenasche, aus Stengeln der wegen des Samenöls massenhaft gebauten Sonnenblume und aus Steppenkräutern gewonnen, Brocken und Pulver, weisslichgrau von gleichmässiger Härte und Farbe, wie die vorige, mit etwa 50 Proc. Alkali und natriumreich. 51 Mark.

Werthbestimmung. 10 g der zu untersuchenden Potasche werden zur Ermittelung des Feuchtigkeitsgehaltes zunächst in einem dichten Metallpfännchen (auch Porzellan oder Platina) so lange erhitzt, bis eine aufgelegte Glasplatte nicht mehr beschlägt. Man löst darauf in heissem Wasser, filtrirt in einen 500 ccm-Kolben und bestimmt die unlöslichen Bestandtheile auf dem vorher tarirten Filter. 1) 50 ccm dieser Lösung werden mit Normalsalzsäure gemessen und der gefundene Alkaligehalt auf Kaliumcarbonat berechnet. 2) 50 weitere Cubikcentimeter werden mit Salpetersäure neutralisirt, worauf man das Chlor mit Zehntel-Silberlösung (und Kaliumchromat als Indicator) bestimmt. 3) 100 weitere Cubikcentimeter werden nach Ansäuern mit Salzsäure mit Bariumchlorid heiss gefällt, man berechnet das Bariumsulfat auf Kaliumsulfat. 4) 50 weitere Cubikcentimeter der Lösung werden in einem 100 ccm-Kolben mit Salzsäure angesäuert, die Schwefelsäure wird mit Bariumchlorid unter Vermeidung eines Ueberschusses gefällt. Nach dem Erkalten wird zur Marke angefüllt und filtrirt; 20 ccm des Filtrats dienen zur Bestimmung des Kaliumgehaltes mittelst Platinchlorid. Das gefundene Kaliumplatinchlorid wird auf Kaliumcarbonat berechnet. Mohr empfiehlt zur Entfernung der Schwefelsäure die 50 ccm statt mit Bariumchlorid mit geschlämmtem Bariumcarbonat und Kohlensäure zu digeriren, dann in den 100 ccm-Kolben zu filtriren und bis an die Marke anzufüllen. Jeder Ueberschuss von Baryt wird dadurch vermieden.

Das in 2) und 3) ermittelte Kaliumsulfat und Chlorid wird auf Kaliumcarbonat umgerechnet und von dem in 4) gefundenen abgezogen. Der Rest giebt den wirklichen Gehalt an Kaliumcarbonat. Zieht man den Rest von dem in 1) durch Titriren gefundenen Kaliumcarbonat ab und rechnet den Rest auf Natriumcarbonat um, so erhält man den Gehalt an diesem Salze.

Beispiel. (Eine Potasche aus der Fabrik von Vorster und Grüneberg in Kalk bei Deutz, nach dem Leblanc'schen Process dargestellt.) 10 g wurden bei 120° C. getrocknet. Gewichtsverlust 0,087 g = 0,87 Procent Feuchtigkeit. Nach dem Lösen in heissem Wasser wurden die unlöslichen Stoffe auf dem getrockneten Filter zu 0,023 g = 0,23 Proc. bestimmt. Die Lösung wurde auf 500 ccm gebracht. 1) 50 ccm davon (= 1 g Substanz) erforderten 13,9 ccm Normalsäure × 0,06911 = 0,9606 g = 96,06 Proc. Kaliumcarbonat. 2) 50 ccm mit 13,9 ccm Normalsalpetersäure und mit wenigen Tropfen Kaliumchromat versetzt, erforderten

3,2 Zehntel-Silberlösung. 3,2 × 0,007457 = 0,0238 g = 2,38 Proc. Kaliumchlorid. 3) 100 ccm (= 2 g Substanz) mit Salzsäure und Bariumchlorid gefällt gaben 0,019 g Bariumsulfat. 0,019 × 0,747 = 0,0142 g = 0,71 Proc. Kaliumsulfat. 4) 20 ccm der nach 4) oben behandelten Lösung, entsprechend 0,20 g Substanz, gaben 0,683 g Kaliumplatinchlorid. Diese mit 0,2832 multiplicirt gaben 0,19342 g = 96,71 Proc. Kaliumcarbonat.

2,38 g Kaliumchlorid	= 2,38 × 0,9268	=	2,20 Kaliumcarbonat
0,71 g Kaliumsulfat	= 0,71 × 0,7934	=	0,56 Kaliumcarbonat
		Summe	2,76 Kaliumcarbonat.

Gesammtalkaligehalt aus der Platinbestimmung 4)	=	96,71 Kaliumcarbonat
ab für Kaliumchlorid und Kaliumsulfat	=	2,76
Wirklicher Gehalt an Kaliumcarbonat	=	93,95
Gesammtalkaligehalt aus 1)	=	96,06
ab für wirklich vorhandenes Kaliumcarbonat	=	93,95
Rest		2,11

und dieses mit dem Factor 0,766 g auf Natriumcarbonat berechnet, giebt Natriumcarbonat 1,61.

Demnach enthielt die Potasche 93,95 Proc. Kaliumcarbonat, 1,61 Proc. Natriumcarbonat, 2,38 Proc. Kaliumchlorid, 0,70 Proc. Kaliumsulfat, 0,87 Proc. Feuchtigkeit, 0,23 Proc. Unlösliches, 0,26 Proc. Analysenverlust.

Die constanten Factoren zur Berechnung sind:

Bariumsulfat	× 0,7477 =	Kaliumsulfat
Kaliumplatinchlorid	× 0,2832 =	Kaliumcarbonat
Kaliumchlorid	× 0,9268 =	„
Kaliumsulfat	× 0,7934 =	„
Kaliumcarbonat	× 0,7669 =	Natriumcarbonat.

Fresenius hat (Quant. Analyse 6. Aufl. II, 284 ff.) eine genauere, namentlich die etwaige Gegenwart von Kieselsäure und Phosphorsäure berücksichtigende Methode mitgetheilt, auf die hier verwiesen werden möge. Fresenius empfiehlt bei der Berechnung das vorhandene Natrium, falls Kaliumhydroxyd vorhanden, zunächst als Hydroxyd, dann als Silicat, dann als Carbonat aufzuführen. Das Kalium ist umgekehrt zuerst an Schwefelsäure, dann an Chlor, dann an Kohlensäure und Kieselsäure zu binden und eventuell als Hydroxyd aufzuführen.

Chlorkalk[1]).

Uebersicht. Rohstoff. Von den Rohstoffen wird der Braunstein ständig untersucht, die Prüfung der Salzsäure findet in der betreffenden Fabrikation (s. S. 464) statt. Die Prüfung des Kalks s. im Abschn. Kalk.

Betrieb. Hier verfolgt man bei der Chlorgewinnung mittelst Braunstein oder Regenerationsproducten die Grenze der Säurezugabe und die Beendigung der Chlorentwickelung durch Beobachtung der Farbe der Flüssigkeit in den Chlortrögen; letztere muss im ersten Falle dunkel gefärbt, sie soll im zweiten klar, aber kaffeebraun sein und nicht mehr als $^1/_2$ Proc. freie Säure enthalten. Auf letzteres wird mit titrirter Natronlauge — man setzt zu bis ein bleibender Niederschlag entsteht — geprüft.

Während man das durch Zersetzung von Salzsäure und Braunstein (beziehungsweise Regenerationsproducten) erhaltene Chlorgas, da es nahezu rein ist, selten einer Prüfung unterwirft, ist dies für das den Deacon'schen Zersetzungsapparat verlassende Gas zur Beaufsichtigung des Betriebs unabweislich, da es sich hier um ein Gemenge von Chlor, Stickstoff, Sauerstoff, Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd handelt.

Bei der Regeneration der Rückstände nach Weldon wird der Verlauf der Oxydation an zu diesem Zweck genommenen Proben verfolgt. Auch der fertige „Schlamm" erfährt von Zeit zu Zeit eine Prüfung auf seinen Gehalt an MnO_2, an sogenannter Basis, d. h. an allem, was Säure sättigt, an Mangan, mitunter auch (z. B. in England) an Kohlensäure.

Erzeugniss. Der Chlorkalk unterliegt einer steten Untersuchung.

Rohstoff. Braunstein. *Uebersicht.* Man ermittelt in den verschiedenen als Braunstein in den Handel gelangenden Mineralien 1) den Wassergehalt, 2) den an sogenanntem disponibelen Sauerstoff, d. h. an solchem, welcher aus Salzsäure eine ihm äquivalente Menge Chlor frei macht; häufig auch 3) die Menge der zum Aufschliessen erforderlichen Salzsäure und stets 4) den Gehalt an Kohlendioxyd.

1) Bezüglich des Wassergehaltes behauptet Fresenius und wird darin von Mohr unterstützt, dass die hygroskopische Feuchtigkeit bei 100° nur langsam und unvollständig, dagegen bei 120° vollständig entweiche; in England trocknet man allgemein bei 100° — ein Nachtheil für die Verkäufer, da Feuchtigkeitsverlust und Gehalt an MnO_2 nicht

[1]) Grösstentheils nach Lunge's Lehrbuch der Sodafabrikation; vergl. Anmerkung S. 405.

im einfachen Verhältniss stehen; man soll nach Lunge das höchst fein geriebene Pulver in dünner Schicht 6 Stunden lang auf 100° erhalten.

2) Der sogenannte disponibele Sauerstoff wird stets in Procenten MnO_2 angegeben. Beim Handel in England gilt als Norm für den deutschen (geringerwerthigen) Braunstein ein Superoxydgehalt von 60 Proc. im trocknen Zustande; für jedes Procent darüber und darunter bezahlt man eine gewisse Summe, gewöhnlich 2 Schilling die Tonne; unter 57 Proc. MnO_2 wird nicht angenommen. Für den spanischen und ähnliche Braunsteine gilt als Norm 70 Proc. Superoxyd, mit einer Vergütung von $2^1/_2$ Schilling für das Procent auf- und abwärts, als unterste Grenze gilt hier ein Gehalt von 65 Proc. Der Preis des siebenzigprocentigen Braunsteins ist wegen des Minderverbrauchs an Salzsäure weit höher, als wenn man ihn nach sechszigprocentigem berechnete.

3) Alle basischen Verbindungen (Manganoxydul, Alkali, Kalk u. s. w.) absorbiren Salzsäure, Eisenoxydul verschluckt Sauerstoff, Carbonate wirken ausser der Salzsäureabsorption dadurch schädlich, dass sie das die Fabrikation sehr beeinträchtigende Kohlendioxyd erzeugen. Schwerspath und Kieselsäure erschweren häufig mechanisch die Einwirkung der Salzsäure. Die weichen Sorten schliessen sich leichter auf als die harten. Diese Umstände erklären die Wichtigkeit der Bestimmung des Salzsäureverbrauchs.

4) Der Kohlendioxydgehalt darf 1 Proc. (vielfach wird nur $^1/_2$ Proc. in England zugelassen) nicht übersteigen.

Ausführung der Untersuchungen. 1) Bestimmung der Feuchtigkeit. Mohr erhitzt den Braunstein in einer dicken, metallenen Schale auf einer kleinen Spirituslampe und rührt mit dem Thermometer selbst so lange um, bis dasselbe auf 110° gestiegen ist. Dann wird die Lampe entfernt, worauf man weiter rührt; das Thermometer steigt noch auf 120°. Nun bringt man die Schale in den Exsiccator.

Zum Abwägen für die übrigen Bestimmungen empfiehlt Mohr das in Fig. 93 abgebildete Schiffchen. Dasselbe ist ein schief abgestutzter hohler Kegel vom dünnsten, glänzenden Messingblech, und wiegt etwa $6^1/_2$ g. Vermöge seiner Gestalt kann man die darin liegende pulverförmige Probe leicht in das Zersetzungsgläschen bringen, ohne dass etwas von dem Pulver an den Wänden hängen bleibt. Das spitze offene Ende, durch welches die Probe entleert wird, hat einen Durchmesser von ungefähr 10 mm, es ist also eng genug, um in jedes Glas einzugehen. Die kegelförmige Gestalt des Schiffchens bedingt, dass die Oeffnung immer in die Mitte des Halses der Flasche kommt.

Fig. 93.

2) Bestimmung des disponibelen Sauerstoffs. *Uebersicht.* Von den zahlreichen hierfür empfohlenen Methoden befindet sich die von Gay-Lussac ($MnO_2 + 2SO_2(OH)_2 = SO_2O_2Mn + H_2O + O$) nur noch sehr selten im Gebrauch, die von Fresenius und Will ($MnO_2 + SO_2(OH)_2 + C_2O_2(OH)_2 = SO_2 . O_2Mn + 2H_2O + 2CO_2$) ist neuerdings vielfach verlassen und zwar weil die Bunsen'sche Jodmethode, namentlich aber die von Levol und Poggiale vorgeschlagene Eisenoxydulsulfatmethode für den Betrieb bequemer sind. Lunge giebt der letzteren (sie ist in England am gebräuchlichsten) der Jodmethode gegenüber den Vorzug, da auch die heissen Salzsäuredämpfe eine Abscheidung von Jod durch Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoff auf die gebildete Jodwasserstoffsäure herbeiführen[1]).

Die Methode von Fresenius und Will siehe Fresenius, quantitative Analyse V, 755 und Mohr, Titrirmethode V, 590. Bei ihr ist natürlich der Kohlendioxydgehalt des Braunsteins zu berücksichtigen.

Die Bunsen'sche Jodmethode (siehe Fresenius, quant. Analyse V, 761. Lunge, Sodaindustrie II, 732 ff. Mohr, Titrirmethode V, 594) erheischt nach des Ref. Erfahrungen, dass man länger koche als bis die Flüssigkeit im Kolben hellgelb geworden ist, nämlich mindestens 2 Minuten nach Eintritt des bekannten von der Absorption der Salzsäure herrührenden Geräusches, um das Chlor vollständig auszutreiben. Wurde innerhalb dieser zwei Minuten nicht sehr stark gekocht, so ist selbst dann noch nicht alles Chlor ausgetrieben.

Die Eisenoxydulsulfatmethode (vergleiche auch Mohr, Titrirmethode V, 596). Diese beschreibt Lunge folgendermaassen: Man löst den Braunstein in Gegenwart einer bestimmten Menge eines Eisenoxydulsalzes auf und titrirt mit Kaliumbichromat oder Chamäleon zurück. Als Grundlage der Bestimmung eignet sich am besten der feinste weichste Eisendraht, sogenannter Blumendraht, in welchem man einen Gehalt von 99,7 Proc. Eisen annehmen kann, den man aber am besten ein- für allemal analysirt. Von diesem wird eine gewogene Menge in einem Kölbchen mit Kautschukventil in der Wärme aufgelöst, und zwar stets in Schwefelsäure, einmal weil sich das Ferrosulfat in saurer Lösung viel besser hält als das Ferrochlorür, und weil sich ferner beim Titriren mit Chamäleon in Gegenwart von Salzsäure bekanntlich stets etwas Chlor entwickelt. Auf diese bei Luftabschluss erkaltete Eisenlösung stellt man die Chamäleonlösung, löst dann ein zweites Mal dieselbe Menge Eisendraht auf, setzt darauf eine gewogene Menge des fein gepulverten Braunsteins zu, bringt von Neuem zum Kochen und titrirt ganz in gleicher Weise nach dem Erkalten zurück; man wird weniger Chamäleon brauchen, und kann

[1]) Ref. hat diese Erscheinung trotz zahlreicher Bestimmungen nach der Bunsen'schen Methode niemals beobachtet.

aus der Differenz den Gehalt des Braunsteins an Mangansuperoxyd berechnen. Am besten nimmt man etwa 0,5 g Eisendraht auf 100 g verdünnte Schwefelsäure (1 Gewichtstheil Schwefelsäure auf 3 Gewichtstheile Wasser) und setzt dann auch wieder 0,5 g Braunstein zu. Sind mehrere Braunsteinanalysen hinter einander zu machen, so arbeitet man viel schneller, wenn man gleich eine Eisenvitriollösung in 20 Theilen Wasser, mit Zusatz von $^1/_2$ Theil Vitriolöl, herstellt, und davon mit einer Pipette gleiche Portionen zur Titerstellung mit Chamäleon und zum Auflösen von Braunstein verwendet. Der Wirkungswerth des Chamäleons muss dann natürlich durch Eisendraht festgestellt sein.

An Stelle des gewöhnlich verwandten Auflösungskölbchens mit Kautschukventil benutzt man vortheilhaft die bekannte Methode, den Hals des Kolbens mit einem Korke zu verschliessen, durch welchen eine zweimal gebogene Glasröhre geht, deren einer Schenkel kurz unter dem Stopfen des Kolbens endigt, während der andere, viel längere Schenkel in ein Becherglas mit Wasser eintaucht. Wenn etwa durch, an die Oberfläche der Flüssigkeit gerissene, Braunsteintheilchen Spuren von Chlor entwickelt würden, welche nicht auf Eisenlösung wirkten, so würden diese von dem vorgelegten Wasser absorbirt werden, welches nach Entfernung der Flamme in den Entwickelungskolben zurücktreten und noch auf die Eisenlösung reagiren würde.

Die Bestimmung der einzelnen Oxydationsstufen in Braunstein s. in Mohr, Titrirmethode V, 549.

3) Die Menge der zur Zersetzung des Braunsteins erforderlichen Salzsäure. Diese bestimmt Lunge, indem er ein bestimmtes Gewicht Braunstein in einer bekannten Menge Salzsäure auflöst und zwar in einem Kolben mit Rückflusskühler, oder einfacher mit einem durch den Kork des Kolbens gehenden senkrechten, meterlangen Glasrohre, so dass beim Erwärmen sämmtliche entweichende Salzsäure sich wieder condensirt und in den Kolben zurückfliesst, während das Chlor entweichen kann. Nach völliger Beendigung der Zersetzung lässt man erkalten, verdünnt und titrirt den Rest der Salzsäure mit Normalnatronlauge. Man setzt von dieser soviel zu, bis braunrothe Flocken von Eisenhydroxyd (es ist stets Eisenoxyd im Braunstein vorhanden) entstehen, welche sich beim Umschütteln nicht mehr auflösen.

Stahlschmidt empfiehlt (Bolley's Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen, V. Aufl., 248) folgendermaassen zu verfahren: Man wäge 4,36 g feingeriebenen Braunstein ab und setze dazu in einem Glaskölbchen 40 g wässeriger Salzsäure von 1,09 specifischem Gewicht (18,2 Proc. Chlorwasserstoffgehalt), setze nun auf das Kölbchen einen durchbohrten Kork mit einer langen geraden Glasröhre, erwärme das Ganze, bis die Lösung des Mangansuperoxyd vollständig erfolgt ist (ein nach längerem Erwärmen unlöslich am Boden zurückbleibendes Pulver, aus Schwerspath oder sonst unlöslicher Gangart bestehend, kann hierbei durch Abgiessen

der darüber stehenden klaren Flüssigkeit seinem Gewichte nach bestimmt werden). Man werfe nun in die verdünnte Lösung zwei bis drei Stückchen Marmor, die vorher abgewogen worden sind. Das Calciumcarbonat löst sich in dem Maasse, als freie Säure vorhanden ist, auf. Hat nach gelinder Erwärmung (bei dem wieder aufgesetzten Kork und Glasrohr) die Gasentwickelung aufgehört, so werden die Marmorstückchen herausgenommen, abgespült, getrocknet und gewogen. Man stellt gleichzeitig mit diesem Versuch in einem ganz ähnlichen Apparate einen anderen mit 40 g (oder 20 g mit nachfolgender Verdoppelung des Resultates) derselben Salzsäure und abgewogenen Marmorstückchen an, aber ohne dass die Säure vorher auf Braunstein eingewirkt hatte, und bestimmt auf die gleiche Weise das Gewicht des Marmors nach beendigter Einwirkung der Säure. Im letzteren Falle ist mehr Marmor gelöst worden. Jedem gelösten Centigramm Marmor entsprechen 7,3 Milligramm Chlorwasserstoff. Man zieht den Gewichtsverlust an Marmor in der mit Braunstein zusammengewesenen Salzsäure von dem Gewichtsverlust der zweiten Probe ab und erhält so diejenige Menge Marmor, die der gebundenen Säure entspricht. Für jedes Centigramm desselben werden 7,3 Milligramm in Rechnung gebracht.

Beispiel. Man habe in der zweiten Probe den Gewichtsverlust der Marmorstückchen = 10 g gefunden, was einem Chlorwasserstoffgehalt von 7,3 entspricht; die theilweise durch Braunstein und seine Beimengungen gesättigte Säure habe einen Gewichtsverlust des Marmors von 1 g veranlasst, es sind daher 9 g Marmor weniger gelöst worden; dies entspricht 6,57 Chlorwasserstoff (0,0100 : 0,0073 = 9,00 : x). Die 4,36 g Braunstein erforderten also 6,57 wasserfreien Chlorwasserstoff. Habe man z. B. nun gefunden, die 4,36 g des fraglichen Braunsteins hätten 2,6 g freies Chlor geliefert. Bei Anwendung von reinem MnO_2 soll sich der verbrauchte Chlorwasserstoff (2 Aequivalent) zu dem gewonnenen Chlor (1 Aequivalent) wie 73 : 35,5 verhalten. Man hätte also für Gewinnung der 2,6 g Chlor 5,34 g wasserfreier Salzsäure (weil 35,5 : 73 = 2,6 : x) brauchen sollen; es wurden aber nach obigem Versuch 6,57 g oder 1,23 g zu viel, das ist anstatt je 100 Theile Chlorwasserstoff 125 Theile verbraucht. — Dieses Verfahren besitzt eine Fehlerquelle, wenn der Braunstein namhafte Mengen von Eisen enthält.

4) Bestimmung des Kohlendioxyds. Diese geschieht in bekannter Weise z. B. nach Fresenius-Will (Fresenius, quant. Analyse V, 365). Bei kleinen Mengen empfiehlt Lunge das Gas in Ammoniak aufzufangen, durch Calciumchlorid Calciumcarbonat niederzuschlagen und dieses alkalimetrisch zu bestimmen (siehe auch S. 507).

Spuren von Kohlensäure werden (nach Lunge) erkannt, wenn man das Braunsteinpulver in einem Uhrglase mit Wasser anrührt, bis sämmtliche ihm anhängende Luftblasen ausgetrieben sind, dann etwas verdünnte Salzsäure zusetzt und die Oberfläche der Flüssigkeit von der Seite her

betrachtet; die Kohlensäure zeigt sich in Gestalt kleiner prickelnder Gasblasen, welche eine Verwechselung mit Luftblasen nicht zulassen.

Betrieb. Deacon's Chlorprocess. Cl. Winkler beschreibt das in der Rhenania, zur Untersuchung des aus dem Chlorentwickelungsapparat tretenden Gases übliche Verfahren (nach Mittheilungen von Hasenclever) folgendermaassen: Man aspirirt z. B. 5 l des zu untersuchenden Gases durch 500 ccm Natronlauge von 5° B., wobei sowohl Chlor als Salzsäure zur Absorption gelangen, und verwendet je 100 ccm der Flüssigkeit einestheils zur Bestimmung des wirksamen Chlors, anderentheils zu derjenigen des Gesammtchlors.

Das wirksame Chlor ermittelt man durch Titriren mit Natriumarsenit (arsenigsaurem Natrium), man giebt der Maassflüssigkeit einen Wirkungswerth von 0,0025 g Cl pro Cubikcentimeter.

Das gesammte Chlor (Chlor + Chlorwasserstoff) bestimmt man durch Titriren mit einer Auflösung von Silbernitrat, von welcher 1 ccm ebenfalls 0,0025 g Cl entspricht. Wenn, wie es scheint, diese Titrirung direct erfolgt, so stehen durch die Bildung von Chlorsäure Fehler zu befürchten; es ist daher nöthig, dass die in der Flüssigkeit enthaltene unterchlorige Säure vorher reducirt werde; deshalb dürfte es sich empfehlen, die Bestimmung des wirksamen Chlors zuerst vorzunehmen, dieselbe Flüssigkeitsprobe hierauf anzusäuern und sie, unbekümmert um ihren Arsensäuregehalt, mit Silberlösung zu titriren.

100 ccm Flüssigkeit entsprechen 1 l Gas. Es sind dann, wenn beispielsweise gebraucht wurden: 50 ccm arsenigsaures Natrium = 50 × 0,0025 = 0,125 g wirksames Chlor in 1 l des Gases enthalten; wenn ferner gebraucht wurden 100 ccm Silbernitrat = 100 × 0,0025 = 0,250 g Gesammtchlor in 1 l des Gases enthalten und der Grad der Zersetzung des Salzsäuregases ergiebt sich (nach der Proportion 0,250 : 0,125 = 100 : x) zu 50 Proc.

Auf solche Weise ermittelt man also zunächst das Maass der eingetretenen Zersetzung und das im Gase obwaltende Verhältniss zwischen Chlor und Chlorwasserstoff. Will man nun ferner wissen, mit wieviel Volumenprocenten des einen und des anderen Gases das Gasgemenge den Deacon'schen Zersetzer verlässt, so hat man zunächst das Gewicht des gefundenen wirksamen Chlors in Cubikcentimeter umzurechnen. 1 ccm Cl = 0,00318 g; somit entsprechen die gefundenen 0,125 g Cl = 39,3 ccm Cl pro Liter nicht absorbirten Gases. Ferner berechnet man den Salzsäuregehalt des Gases, welcher ja gleichzeitig durch die vorgeschlagene Natronlauge zur Absorption gelangte, während die übrigen Gasbestandtheile, Sauerstoff und Stickstoff, den nicht absorbirbaren, direct gemessenen Gasrest ausmachten. Als Salzsäure war die Hälfte des Gesammtchlors vorhanden $= \frac{0{,}250}{2} = 0{,}125$ g Cl = 0,1285 g HCl.

1 ccm HCl wiegt 0,00163 g, folglich entsprechen 0,1285 g = 78,8 ccm HCl pro Liter nicht absorbirten Gases. Hiernach setzte sich das Gas wie es den Zersetzer verliess, zusammen aus: 1000,0 ccm Sauerstoff und Stickstoff, 78,8 ccm Chlorwasserstoff, 39,3 ccm Chlor oder in Volumprocenten ausgedrückt 89,44 Volumproc. Sauerstoff und Stickstoff, 7,04 Volumproc. Chlorwasserstoff, 3,52 Volumproc. Chlor.

Die Bestimmung des Gesammtchlors kann auch dazu dienen, den Chlorwasserstoffgehalt des Gases vor der Zersetzung nach Volumprocenten zu ermitteln. Die gefundenen 0,250 g Gesammtchlor entsprechen 0,257 g oder 157,6 ccm HCl. Folglich bestand das in die Zersetzer einströmende Gas aus: 1000,0 ccm Luft, 157,6 ccm Chlorwasserstoff, was auf einen Salzsäuregehalt von 13,61 Volumproc. führt.

Abkürzungen in der Rechnung sind üblich und haben keinen allzugrossen Einfluss auf das Resultat. Das Gewicht eines Cubikcentimeters Chlor rundet man auf 0,0032 g, dasjenige eines Cubikcentimeters Chlorwasserstoff auf 0,0016 g ab und erspart sich endlich die Mühe, das unwirksame Chlor auf Chlorwasserstoff umzurechnen. In Anbetracht des niedrigen Atomgewichts des Wasserstoffs setzt man das Gewicht von 1 ccm HCl gleich demjenigen von 1 ccm Cl. Bringt man bei der Berechnung des obigen Beispiels diese Kürzungen und Abrundungen in Anwendung, so ergiebt sich der Gehalt des Gases wie folgt:

Beim Austritt aus dem Zersetzer: $\frac{0{,}125\text{ g wirksames Cl}}{0{,}0032}$

= 39,06 ccm = 3,49 Volumproc. Cl (statt 3,52); $\frac{0{,}125\text{ g unwirksames Cl}}{0{,}0016}$

= 78,12 ccm = 6,99 Volumproc. HCl (statt 7,04).

Beim Eintritt in den Zersetzer: $\frac{0{,}250\text{ g Gesammt-Cl}}{0{,}0016}$

= 156,25 ccm = 13,51 Volumproc. HCl (statt 13,61).

Auf die Anbringung der auf Druck und Temperatur bezüglichen Correctionen pflegt man zu verzichten, da der Fehler fast immer derselbe bleibt und man auch ohne dieselbe genügend vergleichbare Resultate erhält.

Kohlensäuregehalt des Gases. Diesen bestimmt man derart, dass man ein bestimmtes Gasvolum durch ammoniakalische Bariumchloridlösung leitet, nachdem es vorher, um die Salzsäure zu entfernen, eine mit Wasser beschickte Waschflasche passirt hatte. Nach beendeter Absorption wird die Flüssigkeit erhitzt, man filtrirt das Bariumcarbonat rasch ab und wäscht es mit ausgekochtem Wasser aus, worauf man es entweder direct glüht und wägt, oder in Chlorwasserstoffsäure auflöst und in Bariumsulfat überführt. Aus dem Gewichte des geglühten Niederschlags berechnet man die Kohlensäure in Grammen (1 g $SO_2 . O_2 Ba$

= 0,1888 g CO_2) und stellt die Versuche mit je 20 l in den Aspirator übergetretenen Gases an [1]).

Braunsteinregeneration nach Weldon. *Uebersicht.* Man bestimmt regelmässig den Gehalt des fertigen Schlammes an wirksamem Sauerstoff beziehungsweise an MnO_2, an basischen Bestandtheilen (sogenannter Basis), häufig auch den Gesammtmangangehalt und den an Kohlendioxyd. In neuerer Zeit wird auch die Menge des in der Charge enthaltenen Calciumchlorids ermittelt, da zur Vermeidung der sogenannten dicken Chargen die Gegenwart eines gewissen Ueberschusses von Calciumchlorid erforderlich ist. — Zur Controle des Betriebs werden im Verlaufe der Regeneration häufig dieselben Untersuchungen wie mit dem fertigen Erzeugniss vorgenommen [2]).

---

[1]) Ref. hat bei Bestimmung kleiner Mengen Kohlensäure zwei Kochfläschchen mit ammoniakalischer Bariumchloridlösung unmittelbar hinter dem Entwickelungskölbchen angebracht (eine Waschflasche für die Säure, in der leicht etwas Kohlensäure absorbirt werden könnte, ist dann nicht erforderlich). Die Kohlensäure erscheint erst längere Zeit nachdem die Entwickelung im Gange ist. In dem zweiten Kölbchen entsteht eine Trübung in der Regel erst beim Durchsaugen nach Schluss der Operation. Werden die Absorptionskölbchen mit Kautschukventil versehen einige Stunden im Wasserbade erwärmt, so setzt sich das Bariumcarbonat gut ab und lässt sich rasch filtriren.

[2]) In einer Anmerkung in seinem Handbuch der Sodaindustrie II, 827 sagt Lunge, ich hätte die Genauigkeit der im Folgenden mitgetheilten Bestimmungsmethode angezweifelt. Aus einer hierdurch in Dingler's polyt. Journ. (**236**, 225) angeregten Erörterung zwischen Lunge und mir geht hervor, dass Lunge mich durchaus missverstanden; ich habe jene Methode niemals zur Untersuchung von Producten des Weldon-Verfahrens angewandt und nie ein Urtheil über den Werth derselben ausgesprochen. Dagegen hat in neuerer Zeit Pattinson (Chem. News **41**, 180) gefunden (seine Versuche werden durch die von Glendinning bestätigt), dass man nach der von Lunge angegebenen Methode der Bestimmung des Gesammtmangans, da ein Theil des Mangans als MnO gefällt wird, durchschnittlich 1 Proc. zu wenig findet. Lunge (Chem. News **41**, 181) hält diesen Fehler für zulässig bei Betriebsanalysen. Weldon (Chem. News **41**, 207) behauptet dagegen, dass die von ihm selbst ursprünglich angegebene Methode, bei der man in schwach saurer Lösung, durch Kochen mit Chlorkalklösung und zwar mit einer nur so grossen Menge, dass eben eine schwache Permanganatfärbung entsteht, genaue Resultate erhalte.

Pattinson (Journ. of the Chem. Soc. June, 1879) hat gefunden, dass man bei der Bestimmung des Gesammtmangans, um die Ueberführung allen vorhandenen Mangans in MnO_2 zu sichern, am besten Eisenchlorid zusetze, Kessler empfiehlt für denselben Zweck (Zeitschr. f. analyt. Chemie **18**, 6) an Stelle des Eisenchlorids Zinkchlorid. Seine Vorschrift lautet folgendermaassen: Man bringe 100 ccm Bromwasser (gesättigte Lösung von Brom in Wasser), 50 ccm Zinkchlorid (Lösung von 200 g gereinigtem Zink in Salzsäure [ohne Ueberschuss von letzterer] auf 1 l) und 20 ccm Acetat (Lösung von 500 g Natriumacetat auf 1 l) in einen Kolben und gebe die 50 bis 150 ccm betragende manganhaltige Lösung in fünf nahezu gleichen Theilen in Pausen von 15 Minuten zu, dann werden noch 20 ccm Acetat hinzugefügt, worauf man den Kolben zum Kochen erhitze und so lange koche bis Bromgeruch und -Farbe völlig ver-

Reagentien. 1) Eine starke, filtrirte Chlorkalklösung (nicht titrirt); 2) eine Lösung von ungefähr 100 g krystallisirtem Eisenvitriol per Liter, mit 100 g reiner Schwefelsäure versetzt; 3) eine Chamäleonlösung, am bequemsten halbnormal, also 1 ccm entsprecheud 0,004 g Sauerstoff oder 0,02175 g Mangandioxyd; sie wird mit feinem Eisendraht eingestellt; 4) eine Lösung von Normaloxalsäure (63 g im Liter); 5) eine Lösung von Normalätznatron (31 g Natriumhydroxyd im Liter).

Mangandioxydgehalt. Man pipettirt 200 ccm der Eisenlösung in ein Becherglas, verdünnt mit kaltem Wasser auf 100 bis 200 ccm und stellt den Titer mit Chamäleon fest; einmal genügt für den ganzen Tag. Als Endpunkt wird derjenige genommen, bei dem die Flüssigkeit auf Zusatz von Chamäleon sich nicht mehr augenblicklich entfärbt, sondern rosa wird, diese Farbe vergeht nach etwa $^1/_2$ Minute wieder. Eine zweite Portion von 20 ccm der Eisenlösung wird mit 10 ccm des Manganschlammes versetzt. Man entnimmt denselben der gut umgeschüttelten Probeflasche mit einer Pipette, spritzt dieselbe aussen ab, lässt ihren Inhalt in die Eisenlösung laufen und wäscht den inwendig hängen bleibenden Schlamm mit der Spritzflasche nach. Der Schlamm löst sich in wenigen Secunden beim Umschwenken des Becherglases, worauf man verdünnt und sofort mit der Chamäleonlösung austitrirt. Die Anzahl der gebrauchten Cubikcentimeter, abgezogen von der für das Eisen allein gebrauchten, entspricht dem Mangandioxyd und ergiebt dessen Menge im Liter durch Multiplication mit 2,175. In England ist es gebräuchlich, das Mangandioxyd in Pfunden (à 453,5 g) per Cubikfuss (à 28,315 l) anzugeben. Man benutzt dazu gewöhnlich eine Pipette, welche $^1/_2$ oder 1 Cubikzoll fasst, und kann dann folgende Formel anwenden (für 1 Cubikzoll): $MnO_2 = \frac{0{,}02175 \times 1728}{453{,}5} x$ $= 0{,}0830\ x$, wo x die Anzahl Cubikcentimeter der halbnormalen Chamäleonlösung bedeutet, welche man durch Subtraction der zum Rücktitriren gebrauchten von dem Titer der Eisenlösung gefunden hat. Oder man kann auch die wie oben gefundene Zahl Gramme per Liter mit 0,0624 multipliciren, um auf englische Pfund per Cubikfuss zu kommen.

Gehalt an Basis. Man verdünnt 25 ccm (bei sehr hohem Gehalt an Basis ist dies zu wenig) Normaloxalsäure mit Wasser auf etwa 100 ccm, erwärmt auf 60 bis 80°, setzt 10 ccm „Schlamm" unter den oben angeführten Vorsichtsmaassregeln des Auswaschens der Pipette u. s. w. zu,

---

schwunden sind. Der Niederschlag werde alsdann, soweit er sich durch Abspritzen von der Wand des Fällungsgefässes entfernen lässt, auf ein Filter gebracht, man wasche (um das Durchlaufen zu verhindern) mit verdünntem Acetat (20 ccm des vorhin angewandten auf 1 l verdünnt) und gebe das Filter nebst Niederschlag in das Fällungsgefäss zur Titrirung zurück. Das Verfahren von Pattinson s. S. 247 ff. J. P.

und fährt fort zu erwärmen, bis der Niederschlag rein weiss geworden ist (ohne einen Stich ins Gelbe), was meist in weniger als einer Minute geschieht. Alsdann titrirt man mit Normalnatronlauge zurück, um die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Oxalsäure zu erfahren; da die genaue Ermittelung des Neutralisationspunktes einige Schwierigkeit hat, weil die Endreaction mit Lackmustinctur, selbst bei bedeutendem Zusatze derselben, in diesem Falle nicht sehr scharf ist, so verdünnt man das Ganze auf 202 ccm (wovon 2 ccm dem Volumen des Niederschlages entsprechen), giesst durch ein trocknes Filter und titrirt von dem Filtrat 100 ccm mit Natronlauge zurück, die Endreaction mit Lackmus ist nun viel schärfer. Die Oxalsäure wirkt dabei folgendermaassen: Einmal zersetzt sie sich mit sämmtlichem Mangandioxyd in Manganoxydul und Kohlendioxyd; es wird also für jeden oben verbrauchten Cubikcentimeter von Halbnormal-Chamäleon $^1/_2$ ccm Normaloxalsäure zu diesem Zwecke verbraucht. Genau dieselbe Menge wird aber gleichzeitig verwendet, um mit dem Manganoxydul oxalsaures Salz zu bilden, und eine fernere Menge wird zur Sättigung der vorhandenen basischen Bestandtheile Mangan-, Calcium-, Magnesium-, Eisenoxyd etc. verwendet. Diese letztere Menge, die man eben wissen will, erfährt man nun, wenn man von der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der Oxalsäure die bei dem Titriren auf Mangandioxyd gefundene Anzahl Cubikcentimeter abzieht; der Rest der Oxalsäure ist gleich der Basis, und das gewünschte Verhältniss zum Mangandioxyd wird gefunden, wenn man in diesen Rest mit der halben Chamäleonmenge (da die Oxalsäure normal, das Chamäleon nur halbnormal ist) dividirt.

Berechnung der Basis. Man habe z. B. den Titer der Eisenlösung = 28,0 Chamäleon gefunden. Man habe nach Einführung von 10 ccm Manganschlamm nur noch 11,5 ccm Chamäleon gebraucht, also $x = 16{,}5$ gefunden, so ist der Gehalt des Schlammes = 35,88 g Mangandioxyd im Liter. — 10 weitere Cubikcentimeter des Schlammes wurden mit 25 ccm Normaloxalsäure erwärmt und auf 202 ccm gebracht; davon wurden 100 ccm abfiltrirt, sie verbrauchten 1,6 ccm Normalnatron. Dies verdoppelt = 3,2 und von 25 abgezogen = 21,8 entspricht dem Gesammtverbrauch von Oxalsäure. Davon abgezogen = 16,5 (das obige x) für Mangandioxyd, bleibt 5,3 für die Basis. Die Proportion ($^1/_2 \times 16{,}5 =$) $8{,}25 : 5{,}3 = 1 : 0{,}642$ ergiebt in der letzten Zahl (0,642) das, was man im Weldon-Verfahren als „Basis" bezeichnet.

Gesammtmangangehalt des Schlammes. Man kocht 10 ccm des Schlammes mit Salzsäure bis zur Vertreibung von sämmtlichem Chlor, neutralisirt die freie Säure mit Natronlauge recht genau und bringt wieder zum Kochen, worauf man klare (filtrirte) Chlorkalklösung zusetzt, bis die Flüssigkeit eine röthliche Färbung zeigt (Bildung einer Spur übermangansauren Salzes). Abgesehen von dieser ganz unwesentlichen Spur befindet sich jetzt sämmtliches Mangan im Zustande eines Niederschlages

von Mangandioxyd[1]); man bringt denselben auf ein Filter, wäscht ihn vollkommen aus, bis das Filtrat mit Kaliumjodid keine Reaction mehr giebt und löst nun den Niederschlag in der angesäuerten Lösung von Eisenvitriol auf, mit Zurücktitrirung durch Chamäleon, ganz wie bei der oben beschriebenen Bestimmungsmethode des im Schlamme schon fertig enthaltenen Mangansuperoxydes.

Erzeugniss. Chlorkalk. *Uebersicht.* Der Chlorkalk enthält in der Regel noch Calciumhydroxyd, -Carbonat und etwaige Verunreinigungen aus dem zur Fabrikation verwandten Kalk. — Von den zahlreichen zur Gehaltsbestimmung in Vorschlag gebrachten Methoden, von denen viele von Fresenius (quant. Analyse 6. Aufl. II, 318 ff.) abgehandelt sind, finden eigentlich nur zwei (auf derselben Reaction beruhende) allgemeine Anwendung, nämlich in Frankreich die älteste brauchbare von Gay-Lussac, in den übrigen Ländern die von Penot. Es sind daher auch nur diese beiden und zwar so, wie sie nach Lunge in der Technik ausgeführt zu werden pflegen, in Folgendem beschrieben.

Die Gay-Lussac'sche Methode, welche sich darauf gründet, dass freies Chlor arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt: $As(OH)_3 + 2Cl + H_2O = AsO(OH)_3 + 2HCl$, liefert ganz verschiedene Resultate je nach dem Grade der Verdünnung und der Menge der überschüssigen Säure; da Chlor und arsenige Säure in verdünnten Lösungen neben einander bestehen können, so ist das Verschwinden der Indigfarbe (die man als Indicator benutzt) kein Zeichen, dass die arsenige Säure umgewandelt sei, und da ferner die Indigfarbe an der Einfallsstelle der Chlorlösung immer theilweise zerstört wird, so wird die Farbe immer schwächer und das Ende der Operation sehr undeutlich (Mohr). Allen diesen Uebelständen hat die Penot'sche Methode abgeholfen.

Bei der Gay-Lussac'schen Methode findet man (s. u.) wie viel Liter Chlorgas 1 kg des untersuchten Chlorkalks liefert; die Zahl wird mit dem Coefficient „Gay-Lussac-Grad" versehen. Das Penot'sche Verfahren drückt (wie alle übrigen) das Ergebniss in Gewichtsprocenten Chlor aus.

Die folgende Tabelle von Pattinson (Chem. News XIX, 111) giebt das Verhältniss zwischen den Gay-Lussac'schen und den Penot'schen Procentgraden an, unter Annahme des Moleculargewichtes 35,46 für Chlor, des Gewichtes von 1 l Wasserstoff = 0,08961 g bei 0° und 760 mm Druck, und dem entsprechend 1 l Chlorgas = 3,17763 g.

---

[1]) Vergl. die Anmerkung 2) S. 507.

Französische Grade (Gay-Lussac)	Procent Chlor (Penot)	Französische Grade (Gay-Lussac)	Procent Chlor (Penot)	Französische Grade (Gay-Lussac)	Procent Chlor (Penot)
63	20,02	85	27,01	107	34,00
64	20,34	86	27,33	108	34,32
65	20,65	87	27,65	109	34,64
66	20,97	88	27,96	110	34,95
67	21,29	89	28,28	111	35,27
68	21,01	90	28,60	112	35,59
69	21,93	91	28,92	113	35,91
70	22,24	92	29,23	114	36,22
71	22,56	93	29,55	115	36,54
72	22,88	94	29,87	116	36,86
73	23,20	95	30,19	117	37,18
74	23,51	96	30,51	118	37,50
75	23,83	97	30,82	119	37,81
76	24,15	98	31,14	120	38,13
77	24,47	99	31,46	121	38,45
78	24,79	100	31,78	122	38,77
79	25,10	101	32,09	123	39,08
80	25,42	102	32,41	124	39,40
81	25,74	103	32,73	125	39,72
82	26,06	104	33,05	126	40,04
83	26,37	105	33,36	127	40,36
84	26,69	106	33,68	128	40,67

Ausführung der Bestimmungen. Allgemeines. Bei sämmtlichen Chlorkalkanalysen darf bekanntlich nicht die klare Chlorkalklösung untersucht werden, sondern man nimmt eine Probe der umgeschüttelten, mit schwebenden Theilchen versehenen Flüssigkeit. Da nun beim Verbrauch in fast allen Fällen nur die klare Lösung verwandt wird, so darf man auf diese den bei der Chlorkalkprobe gefundenen Werth nicht übertragen. Wahrscheinlich ist sogar das Verhältniss des Chlorkalkgehaltes der klaren Flüssigkeit und der in ihr schwebenden Theilchen nicht immer das gleiche, die Probe liefert daher auch keinen sicheren Anhalt für die Consumenten.

Gay-Lussac'sche Methode. Bei dieser werden 198 Gewichtstheile Arsentrioxyd (arsenige Säure) (As_2O_3) durch 142 Gewichtstheile Chlor (4 Cl) in Arsenpentoxyd (Arsensäure) ($As_2O_5 + 4H_2O$) verwandelt; oder 1 l Chlor, bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck gemessen, welches dann

3,17344 g wiegt, oxydirt 4,425 g As_2O_3. Diese Menge von Arsentrioxyd wird also auch von einem bestimmten Volum einer chlorhaltigen Flüssigkeit oxydirt werden, welches genau 1 l Chlorgas enthält. Man bereitet daher eine Normallösung aus 4,425 g reinem Arsentrioxyd, welches man mit Salzsäure und ungefähr 900 ccm Wasser in der Wärme bis zur vollständigen Auflösung digerirt und dann nach dem Erkalten auf genau 1 l verdünnt. Von dem zu untersuchenden Chlorkalk werden 10 g abgewogen, mit wenig Wasser in einem Porcellanmörser zu einem zarten Schlamm verrieben, diesen spült man aus dem Mörser allmälig in eine Literflasche und verdünnt ihn bis zur Marke. Man nimmt 10 ccm der Arsenigsäurelösung mit einer Pipette heraus, färbt sie mit einigen Tropfen Indigsolution (Indigschwefelsäure) blau und setzt von der Chlorkalkmilch aus einer Bürette so lange zu, bis die blaue Färbung eben verschwunden ist. So lange noch arsenige Säure vorhanden ist, nimmt diese das Chlor vorweg in Beschlag, so dass die Indigsolution erst gebleicht wird, sobald die letzte Spur arseniger Säure oxydirt ist. Das gebrauchte Volum von Chlorkalklösung entspricht den 10 ccm Chlor, welche zur Oxydation der angewandten Arsenigsäurelösung erforderlich waren. Wenn man mit den verbrauchten Cubikcentimetern der Chlorkalklösung in 1000 dividirt, so erhält man die Anzahl von Litern Chlorgas, welche 1 kg des Chlorkalks liefern würde.

Penot's Methode. Bei dieser titrirt man mit einer alkalischen Arsenitlösung (während Gay-Lussac's Verfahren in saurer Lösung vorgenommen wird) und vermeidet dadurch jedes Entweichen von Chlor, ausserdem besitzt der angewendete Indicator, Jodkaliumstärkepapier, keinen einzigen der der Indiglösung anhaftenden Uebelstände.

Man bereitet sich eine Maassflüssigkeit durch Auflösen von $^1/_{40}$ Mol. = 4,95 reinem gepulverten Arsentrioxyd (arseniger Säure) in dem vierfachen Gewichte Binatriumcarbonat (reiner Soda) oder Mononatriumcarbonat (reinen Bicarbonats) und etwa 200 g siedenden Wassers. Weder die arsenige Säure, noch die Soda dürfen irgend welche oxydirbaren Schwefelverbindungen enthalten, wenn die Maassflüssigkeit sich halten soll; das Arsentrioxyd (welches übrigens meist im Handel ganz rein vorkommt, wenigstens diejenige in porcellanartigen Stücken), wird durch Sublimiren einer Probe zwischen zwei Uhrgläsern geprüft, wobei das rothe oder gelbe Arsensulfid zuerst sublimirt und sich leicht bemerkbar macht; auch soll eine kleine Probe, auf Platinblech erhitzt, sich vollkommen verflüchtigen. Wenn das Arsentrioxyd in der siedenden Sodalösung vollständig aufgelöst ist, so verdünnt man auf ein Liter; sollte beim Auflösen ein Rückstand, der natürlich nur gering sein darf, zurückbleiben, so muss man vorher filtriren. Die Lösung hält sich selbst in unvollständig gefüllten Flaschen Jahre lang ohne alle Veränderung. — Man bereitet sich ferner Jodkaliumstärkepapier, indem man etwas Stärke mit dem hundertfachen Gewicht Wasser einige Zeit kocht, filtrirt, wenig reines Kaliumjodid zusetzt, und schwedisches oder anderes dichtes Fil-

trirpapier damit tränkt. Noch besser bereitet man dieses Papier jedesmal frisch, indem man eine durch Kochsalz, Chlorzink und dergleichen haltbar gemachte Stärkelösung verwendet, von der man wenige Cubikcentimeter mit einem Körnchen Jodkalium versetzt und auf einem Porcellanteller (grossem Porcellantiegeldeckel) ausgebreitetes Filtrirpapier damit tränkt. Die Reaction auf genässtem (aber nicht zu nassem) Papier ist weit empfindlicher als auf trocknem. Man kann ein solches Papier immer wieder von Neuem verwenden, wenn man es auf seiner Unterlage an einem staubfreien Orte aufbewahrt; die beim Gebrauche darauf erzeugten Jodflecke verschwinden nach einigen Stunden, und das Papier ist nach Anfeuchten mit der Spritzflasche sofort wieder brauchbar.

Zur Ausführung der Operation bereitet man sich eine Chlorkalklösung wie beim Gay-Lussac'schen Verfahren; lauwarmes Wasser ist nur mit Vorsicht zu nehmen, da warme Lösungen von Chlorkalk schnell verderben. Mohr empfiehlt zu dem Zwecke der Vertheilung des Chlorkalks eine Schüttelflasche mit böhmischen Granaten, bei denen aber das völlig reine Abspülen nicht so leicht zu erreichen ist, als im Porcellanmörser. Als Grundgemisch nimmt Lunge 7,100 g Chlorkalk, welche auf ein Liter gebracht und wovon für jede Operation 50 ccm = 0,355 g herausgenommen werden; diese würden, wenn sie 100 Proc. Chlor enthielten, von der $^1/_{40}$ Molecül enthaltenden Arsenlösung 100 ccm gebrauchen; die wirklich gebrauchten Cubikcentimeter der Arsenlösung zeigen daher ohne alle Rechnung an, wie viel Procent wirksames Chlor in dem Chlorkalk vorhanden war. Man pipettirt nun 50 ccm der Chlorkalklösung in ein Becherglas und lässt von der Arsenlösung aus einer Quetschhahnbürette unter Umschwenken nicht ganz so viel zulaufen als man nöthig zu haben glaubt; dann bringt man einen Tropfen der Mischung auf das feuchte Jodkaliumstärkepapier. Jenachdem die entstehende blaue oder (bei grossem Ueberschuss von Chlorkalk) rothbraune Farbe stärker oder schwächer ist, lässt man mehr Arsenlösung zulaufen und probirt wieder, bis endlich auf dem Reagenspapier kein Flecken mehr entsteht. Nach einiger Uebung braucht man in der Regel nur vier- bis fünfmal zu probiren, um bis auf den Tropfen ($^1/_{10}$ oder selbst $^1/_{20}$ Proc. genau) zu titriren.

Mohr hat die Penot'sche Methode, welche meist nach der ursprünglichen Vorschrift ausgeführt wird, dahin modificirt, dass er sofort einen Ueberschuss von Arsenlösung und dann etwas Stärkelösung zusetzt und darauf mit einer der Arsenlösung äquivalenten Jodlösung (enthaltend 12,7 g Jod und etwa 25 g Jodkalium im Liter) zurücktitrirt. Man erspart auf diese Weise zwar das „Tüpfeln", braucht aber zwei Maassflüssigkeiten statt einer.

IX.

Handelsdünger.

1) Allgemeines.

Uebersicht. Der durch chemische Analyse festzustellende Marktwerth der verschiedenen Handelsdünger richtet sich nach dem Gehalt derselben an Phosphorsäure, Stickstoff und Kaliumoxyd (Kali) unter Berücksichtigung der Verbindungsform genannter Pflanzennährstoffe; es beschränkt sich demgemäss die Untersuchung der Düngerfabrikate wesentlich auf eine quantitative Feststellung des Gehaltes an jenen drei Werthbestandtheilen und eine Ermittelung ihrer Verbindungsformen. Die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes der Handelsdünger oder ihres Gehaltes an Sand, Asche etc. hat einen nur untergeordneten Werth und wird selten ausgeführt. Auch bei der Untersuchung der in der Düngerindustrie zur Verwendung kommenden Rohmaterialien bildet die Bestimmung des Gehaltes an Phosphorsäure, Stickstoff und Kaliumoxyd die Hauptsache; nur in seltenen Fällen ist die gleichzeitige Feststellung einiger für den Gebrauchswerth des Rohmaterials in Betracht kommender Nebenbestandtheile, wie beispielsweise der Gehalt der verschiedenen Phosphate an Eisenoxyd, Aluminiumoxyd (Thonerde) und Carbonaten von Bedeutung.

Bezüglich des Ausdrucks der analytischen Ergebnisse ist es — in Deutschland wenigstens — Gebrauch im Düngerhandel, den Phosphorsäuregehalt der Düngemittel als Phosphorsäureanhydrit, (P^2O^5), oder in den Rohphosphaten als Tricalciumphosphat, ($Ca_3P_2O_8$), den Stickstoffgehalt als elementaren Stickstoff (N) und den Kaliumgehalt als Kaliumoxyd (K_2O) berechnet, anzugeben und solchen Gehalt nicht auf getrocknete, sondern — falls es nicht ausdrücklich anders angegeben — auf die Handelswaare von gegebenem Wassergehalt zu beziehen.

Herstellung einer Mittelprobe zum Zwecke der Untersuchung. Liegt ein grobstückiges (Phosphorit, Knochen, Leder etc.)

oder mit grösseren Knollen (Rohguano) untermischtes Material zur Untersuchung vor, so ist zunächst eine grössere aus verschiedenen Stellen des betreffenden Haufens zusammenzutragende Menge desselben — welche je nach der Grösse des zu prüfenden Vorrathes 5 bis 100, eventuell selbst bis zu 500 kg betragen muss — einer Zerkleinerung unter Anwendung geeigneter Mahl- und Siebvorrichtungen zu unterwerfen. Die zermahlene und vollkommen durchmengte Substanz wird alsdann auf einer geeigneten Unterlage gleichmässig ausgebreitet; mit einem Löffel oder einem anderen passenden Geräth nimmt man von möglichst vielen Stellen der Fläche kleinere Portionen, bis diese zusammen etwa 500 g betragen, mischt die Proben in einer Reibschale und füllt die so hergestellte Mittelprobe in ein trockenes, gut zu verschliessendes Glasgefäss.

Zur Entnahme von Mittelproben aus grösseren Haufen oder in Säcke gefüllten, gemahlenen und gesiebten Fabrikaten pflegt man sich des sogenannten Probestechers (Fig. 92, S. 483), eines rinnenförmigen eisernen, an dem einen Ende in eine Spitze auslaufenden, an dem anderen mit einem Handgriff versehenen Löffels von 3 bis 4 cm Breite und etwa 60 cm Länge zu bedienen. Man sticht mit diesem Löffel in den Haufen oder den Sack bis zum Handgriff hinein, dreht einige Mal um, zieht langsam wieder heraus, entleert den Löffel in ein passendes Gefäss und wiederholt diese Operation an verschiedenen Stellen des Haufens resp. bei verschiedenen Säcken so oft, als es zur Erzielung einer Durchschnittsprobe nöthig erscheint. Je grösser der zu prüfende Haufen oder die Anzahl der Säcke ist, je grobkörniger oder je ungleichmässiger gemischt die Waare ist, um so mehr Proben sind zu entnehmen und um so gleichmässiger sind die Probenahmestellen auf das Ganze zu vertheilen. Mit Hülfe solchen Probeziehers ist man im Stande, nicht nur aus verschiedenen Säcken oder von verschiedenen Stellen eines Haufens ziemlich gleich grosse Quantitäten, sondern diese zugleich auch aus verschiedenen Schichten der Waare zu entnehmen. Handelt es sich um die Untersuchung sehr grosser, etwa über 500 Kilocentner [1]) betragender Vorräthe, so ist es dringend zu empfehlen, mehrere Durchschnittsmuster herzurichten und dieselben getrennt zu untersuchen.

Bevor man nun zur Ausführung der Analyse schreitet, ist das auf vorstehend beschriebene Weise gezogene Durchschnittsmuster in den meisten Fällen einer noch weiteren Vorbereitung zu unterwerfen. Ist nämlich die Substanz nicht sehr feinpulverig und gleichmässig, sondern mit gröberen Stücken oder Knollen untermengt, wie es bei Kalisalzen, Ammoniaksalz, Superphosphaten der Fall ist, so trennt man die gröberen Theile von den feineren durch Anwendung eines Blechsiebes mit Löchern von circa $1^1/_2$ mm Durchmesser, zerreibt den Siebrückstand in einer Reibschale bis zur Feinheit des Siebproductes und mischt ihn alsdann mit letzterem auf das Sorgfältigste. Mitunter kommen Superphosphate vor,

[1]) 1 Kilocentner = 100 kg.

welche beim Reiben schmierig werden; man thut am besten, in solchen Fällen durch sanftes Drücken nur die Klümpchen zu zertheilen und lieber eine etwas grössere Menge der Substanz für die Analyse zu verwenden, anstatt die Probe durch starkes Drücken und Reiben in einen festen Teig zu verwandeln. Besteht die Düngerprobe aus einem gröberen Knochenmehl oder einem anderen harten grobkörnigen Material, so mahlt man die Substanz auf einer kleinen Handmühle zu Pulver und mengt diese sorgfältig, wobei es in manchen Fällen nothwendig ist, einen kleineren Theil desselben in einer Reibschale noch weiter zu zerkleinern, um eine für die Analyse geeignete Substanz zu erhalten.

Darstellung der gebräuchlichsten Lösungen und Titerflüssigkeiten. 1) *Concentrirte Molybdänlösung* (zum Ausfällen). 150 g Ammonmolybdat werden zerrieben, in eine Porcellanschale gebracht, mit $^1/_2$ l Wasser übergossen, unter Erwärmen gelöst, noch $^1/_2$ l Wasser hinzugefügt und die Lösung darauf in 1 l Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. (nicht umgekehrt die Säure in die Molybdänlösung) gegossen. Nachdem die Lösung einige Tage im warmen Zimmer gestanden hat, wird sie — wenn nöthig — klar abgehebert und vor Licht geschützt aufbewahrt.

2) *Verdünnte Molybdänlösung* (Waschflüssigkeit). 1 Volum concentrirte Molybdänlösung wird mit 3 Volum destillirtem Wasser vermischt.

3) *Magnesiamixtur.* 110 g krystallisirtes reines Magnesiumchlorid und 140 g Ammonchlorid werden mit 700 ccm Ammoniakflüssigkeit (von 8 Proc. NH_3) und 1300 ccm Wassser übergossen; nach mehrtägigem Stehen wird die Lösung filtrirt.

4) *Natriumacetat-Lösung.* 100 g krystallisirtes Natriumacetat löst man unter Zufügen von 40 ccm Essigsäure (von 33 Proc. Essigsäure oder 1,045 specif. Gew.) in Wasser, verdünnt die Lösung auf 1 l und filtrirt.

5) *Titrirte Calciumphosphatlösung* zur Titerstellung der Uranlösung. Ungefähr 5,5 g reines Tricalciumphosphat werden in einen Literkolben gebracht und in eben ausreichender Menge Salpetersäure gelöst. Diese Lösung wird mit destillirtem Wasser auf 1 l verdünnt, filtrirt und dreimal in je 50 ccm des Filtrats der Gehalt an Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (S. 520) bestimmt. 130 ccm Molybdänlösung sind zum Ausfällen erforderlich. Das Mittel der erhaltenen Resultate (deren grösste Differenz 1 mg Phosphorsäure noch nicht erreichen darf) wird als der Titer der Lösung notirt.

6) *Titrirte Uranlösung.* 100 g feinzerriebenes Uranacetat werden unter Zusatz von 15 ccm Essigsäure (von 33 Proc. Essigsäure oder 1,045 specif. Gew.) in ungefähr $2^1/_2$ l Wasser gelöst; die Lösung

wird einige Tage stehen gelassen und filtrirt. Zur Titerstellung bringt man 50 ccm titrirte Calciumphosphatlösung (5) in ein Erlenmeyer'sches Kochfläschchen, fügt 10 ccm Natriumacetatlösung (4) hinzu und titrirt wie auf S. 522 näher beschrieben, mit der zu bestimmenden Uranlösung. Dieser Versuch ist so oft und unter grösster Sorgfalt zu wiederholen, bis ein absolut sicheres und genaues Resultat erzielt ist. Die Uranlösung wird alsdann mit so viel destillirtem Wasser verdünnt, dass 1 ccm derselben = 0,005 g P^2O^5 entsprechen. Nachdem die so verdünnte Uranlösung durch nochmalige sorgfältige Titration der Calciumphosphatlösung geprüft und ihr Wirkungswerth als genau dem Titer: 1 ccm = 0,005 g P^2O^5 entsprechend befunden worden ist, bewahrt man sie in verschlossenen, vor Licht geschützten Flaschen auf.

7) *Concentrirte Lösung von Ammoncitrat.* 100 g krystallisirte Citronensäure werden in einen Halbliterkolben gebracht, mit circa 100 ccm Wasser und ungefähr 120 ccm Ammoniakflüssigkeit (von 8 Proc. NH_3) übergossen und gelöst. Die Lösung wird in ein Becherglas gespült, mit Ammoniakflüssigkeit genau neutralisirt, darauf in den Halbliterkolben zurückgespült, bis zur Marke mit destillirtem Wasser aufgefüllt, umgeschüttelt, filtrirt und in vollständig anzufüllenden Flaschen von etwa 150 ccm Inhalt kühl aufbewahrt.

8) *Verdünnte Lösung von Ammoncitrat* (Waschflüssigkeit). 1 Vol. concentrirte Lösung von Ammoncitrat wird mit 2 Vol. destillirtem Wasser vermischt.

9) *Titrirte Lösung von Natriumcarbonat* (zur Titerstellung der Schwefelsäure). 13,2 bis 13,5 g wasserfreies reines Natriumcarbonat (durch öfteres Umkrystallisiren des käuflichen reinen Natriumcarbonats oder durch Glühen von reinem sogenannten Natriumbicarbonat hergestellt) schmilzt man im Platintiegel, lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Den Tiegel bringt man darauf in eine Porcellanschale, übergiesst ihn mit destillirtem Wasser, spült die Lösung in einen Literkolben und füllt bis zur Marke auf. 50 ccm dieser Lösung bringt man alsdann in eine mit Deckel gewogene halbkugelige Platinschale, verdampft auf dem Wasserbade, trocknet bei allmälig gesteigerter Temperatur im Luftbade, erhitzt bei aufgelegtem Deckel vorsichtig über der Flamme bis schliesslich zum starken Glühen, lässt im Exsiccator erkalten, wägt rasch, glüht nochmals, lässt erkalten und wägt wieder. Deckt der bei diesem Versuch gefundene Gehalt der Lösung an Natriumcarbonat sich mit genügender Genauigkeit mit dem aus der aufgelösten Menge des Salzes sich ergebenden, so wird derselbe als der Titer der Lösung notirt.

10) *Titrirte Schwefelsäure* (Halbnormalsäure). Man verdünnt ungefähr 30 g concentrirte reine Schwefelsäure mit destillirtem Wasser zu 1 l, lässt die Flüssigkeit bis auf $17^1/_2{}^0$ C. erkalten und

stellt den Titer folgendermaassen fest: 20 ccm der Schwefelsäure lässt man in eine Porcellanschale fliessen, fügt einige Tropfen Corallinlösung hinzu und titrirt mit einer kohlensäurefreien Natronlauge, welche im Liter ungefähr 20 g Natriumhydroxyd enthält; die verbrauchten Cubikcentimeter dieser Natronlauge werden notirt. Man pipettirt jetzt 50 ccm titrirte Natriumcarbonatlösung (9) in ein Kochfläschchen, färbt mit Corallin und setzt eine abgemessene überschüssige Menge (etwa 30 ccm) der zu bestimmenden Schwefelsäure hinzu, erhitzt zum Kochen und titrirt mit der vorhin angewendeten Natronlauge bis zur Rothfärbung. Nachdem durch mehrmalige Wiederholung des Versuchs das Resultat sicher gestellt ist, geschieht die Berechnung des Schwefelsäuretiters nach folgendem Beispiel: Angenommen, man habe 21,4 ccm Natronlauge zur Sättigung von 20 ccm Schwefelsäure verbraucht, es seien ferner den 50 ccm der titrirten Lösung von Natriumcarbonat 30 ccm Schwefelsäure zugesetzt und zum Rücktitriren der überschüssigen Säure 9 ccm Natronlauge verbraucht worden, so entsprechen diese 9 ccm Natronlauge (21,4 : 20 = 9 : x; x = 8,41) 8,41 ccm Schwefelsäure, welche von den 30 ccm Säure in Abzug zu bringen sind. 50 ccm der Natriumcarbonatlösung sind mithin durch (30 minus 8,41 = 21,59) 21,59 ccm Schwefelsäure gesättigt worden. Angenommen, in 50 ccm der Natriumcarbonatlösung seien 0,650 $CO(ONa)_2$ enthalten, so berechnen sich daraus (106 : 80 = 0,65 : x; x = 0,4906) 0,4906 g SO_3, welche in 21,59 ccm Schwefelsäure enthalten sind. Um nun die Schwefelsäure auf Halbnormalsäure (welche in 20 ccm = 0,400 g SO_3 enthält) zu bringen, sind je 21,59 ccm derselben auf (0,40 : 20 = 0,4906 : x; x = 24,53) 24,53 ccm mit Wasser zu verdünnen, oder man hat auf je 1 l Säure 136,2 ccm Wasser hinzuzufügen.

Mit der nach dieser Rechnung verdünnten Säure wird eine nochmalige Titration vorgenommen und eventuell durch Wasser- oder Säurezusatz der Titer so gestellt, dass 20 ccm der Säure genau 0,400 g SO_3 enthalten.

11) *Titrirte Natronlauge* (Viertelnormal-Natron). Etwa 11 g reines kohlensäurefreies Natriumhydroxyd werden in 1 l destillirtem Wasser gelöst. Zur Titerstellung dieser Lösung bringt man 20 ccm Halbnormal-Schwefelsäure in eine Porcellanschale, fügt einige Tropfen Corallinlösung hinzu und titrirt mit der Natronlösung bis zu eintretender Rothfärbung. Die Natronlösung verdünnt man alsdann so weit mit destillirtem Wasser, dass 40 ccm derselben genau 20 ccm der Halbnormalsäure entsprechen. Durch mehrmalige Wiederholung der Titration ist die Natronlösung auf die Richtigkeit ihres Titers zu prüfen, eventuell durch Wasser- oder Natronzusatz zu corrigiren. Die Natronlauge ist vor Kohlensäure geschützt aufzubewahren.

12) *Brom-Natronlauge.* 80 g Natriumhydroxyd werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird durch Einsetzen in kaltes Wasser ge-

kühlt, auf 1 l verdünnt, mit 20 ccm Brom (im Freien abzumessen) versetzt, kräftig geschüttelt und wiederum gekühlt. Vor Licht geschützt wird die Bromlauge in gut verschlossener Flasche aufbewahrt.

13) *Platinlösung*[1]) (100 ccm = 5 g Pt). 1 Thl. metallisches Platin erhitzt man mit 7 bis 8 Thln. Salzsäure von 1,12 specif. Gew. in einem Kochfläschchen bis auf etwa 80° C. und fügt ungefähr 10 Tropfen concentrirte Salpetersäure hinzu. Nachdem die (bei Verwendung von Platinmohr sehr heftig auftretende) Reaction vorüber ist, wiederholt man den tropfenweisen Zusatz von Salpetersäure unter jedesmaligem Abwarten der Reaction so oft, bis alles Platin (bis auf einen geringen aus fremden Stoffen bestehenden Rückstand) gelöst ist. Mehr als $1^1/_2$ Thle. Salpetersäure dürfen nicht verwendet worden sein. Die erkaltete Lösung filtrirt man in eine Porcellanschale, wäscht das Filter mit Wasser nach und dampft die Lösung im Wasserbade bis auf einen in der Kälte erstarrenden Rückstand ab. Diesen Rückstand versetzt man (um etwa noch vorhandene Salpetersäure zu zersetzen) mit etwa 25 bis 50 ccm Salzsäure, dampft wieder auf dem Wasserbade ein und nimmt den jetzt erhaltenen Rückstand so oft mit destillirtem Wasser auf und dampft ihn bei Wasserbadwärme so oft wieder ein, als noch Säuredämpfe wahrnehmbar sind. Den säurefreien Rückstand löst man jetzt in destillirtem Wasser auf, filtrirt, verdünnt das Filtrat mit so viel Wasser, dass auf 1 g des zur Auflösung verwendeten Platins etwa 16 bis 18 ccm Flüssigkeit erhalten werden, bestimmt alsdann den Gehalt dieser Lösung an metallischem Platin durch Abdampfen von 5 ccm derselben in einem gewogenen Porcellantiegel, Glühen und Wägen des Rückstandes, und versetzt die Platinlösung mit so viel Wasser, dass 100 ccm = 5 g Platin enthalten. Die Platinlösung muss, auf dem Wasserbade abgedampft, einen in absolutem Weingeist vollkommen klar löslichen Rückstand hinterlassen und darf nicht röthlich (Anwesenheit von Platinchlorür) gefärbt sein.

Analytische Methoden. I. Phosphorsäurebestimmung.

1) *Molybdänmethode.* Uebersicht. Wird die wässerige oder saure Lösung eines Phosphates mit einem so grossen Ueberschuss einer Auflösung von Ammonmolybdat in Salpetersäure versetzt, dass auf 1 Thl. Phosphorsäure 50 Thle. Molybdänsäure kommen, so scheidet sich beim Erhitzen der Mischung auf circa 70 bis 80° C. binnen einer halben Stunde sämmtliche Phosphorsäure in Form eines gelben Niederschlages von Ammonphosphormolybdat aus. Durch Auflösen in Ammoniakflüssigkeit und Fällen mit ammonchloridhaltiger Magnesiumchloridlösung lässt der gelbe Niederschlag sich in Ammon-Magnesiumphosphat überführen, welches beim Glühen in Magnesiumpyrophosphat übergeht und als solches gewogen und zur Berechnung gezogen wird.

---

[1]) Vergl. unten.

Ausführung. 25 bis 50 ccm der zu untersuchenden Phosphorsäureflüssigkeit, in welcher 0,1 bis höchstens 0,2 g Phosphorsäure enthalten seien, werden in eine Porcellanschale gebracht, mit 100 bis 200 ccm Molybdänlösung versetzt, auf dem Wasserbade oder über der Flamme auf 70 bis 80° C. erhitzt und darauf eine halbe Stunde zur Seite gestellt. Mit Hülfe einer kleinen Pipette saugt man jetzt einige Cubikcentimeter der klar abgesetzten Flüssigkeit auf, lässt sie in ein Probirröhrchen fliessen, fügt das gleiche Volumen Molybdänlösung hinzu und erwärmt auf 60 bis 70° C. Färbt die Probe sich unter Trübung gelb, so giesst man sie in die Schale zurück, fügt noch Molybdänlösung zu, erhitzt nochmals und lässt wiederum eine halbe Stunde stehen. Bleibt eine abermals genommene Probe beim Erwärmen mit dem gleichen Volumen Molybdänlösung klar, so wird der Schaleninhalt durch ein glattes Filter filtrirt, und der gelbe Niederschlag (der jedoch nicht vollständig auf das Filter gespült zu werden braucht) mit verdünnter Molybdänlösung ausgewaschen. — Die Porcellanschale wird jetzt unter den Trichter gestellt, das Filter mit einem Platindraht durchstochen, der Niederschlag mit $2^1/_2$procentiger Ammoniakflüssigkeit unter reichlichem Auswaschen des Filterpapiers in die Schale gespült, durch Umrühren mit einem Glasstabe gelöst, diese Lösung unter Nachspülen mit $2^1/_2$procentiger Ammoniakflüssigkeit in ein Becherglas gegossen und noch so viel von letzterer hinzugefügt, dass das Volumen der Lösung circa 100 ccm beträgt. Auf 0,1 g Phosphorsäure (nach der Menge des Molybdänniederschlages ist ihre Quantität annähernd zu schätzen) werden jetzt 10 ccm Magnesiamixtur unter beständigem Umrühren zugetröpfelt und das Becherglas mit einer Glasplatte bedeckt 3 bis 4 Stunden zur Seite gestellt. Durch ein glattes Filter von bekanntem Aschengehalt wird alsdann filtrirt und der Niederschlag mit $2^1/_2$procentiger Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen, bis eine mit Salpetersäure angesäuerte und mit Silberlösung versetzte Probe des Filtrats nicht mehr auf Chlor reagirt. Den darauf getrockneten Niederschlag trennt man vom Filter, bringt ihn in einen Platintiegel, verbrennt das Filterpapier für sich, erhitzt den Tiegelinhalt, nachdem ihm die Filterasche beigefügt worden, zuerst bei gelinder, darauf sehr allmälig gesteigerter Temperatur bis zum Glühen, hält den schief gelegten Tiegel unter Begünstigung des Luftzutritts etwa 10 Minuten lang in starker Gluth, lässt erkalten, befeuchtet den Tiegelinhalt, falls dieser noch nicht ganz weiss sein sollte, mit einigen Tropfen Salpetersäure, erhitzt vorsichtig, glüht schliesslich 5 Minuten lang im Gebläse, lässt im Exsiccator erkalten und wägt. — Diese Methode, welche hauptsächlich dadurch von ganz besonderem Werth ist, dass sie sich auch bei Gegenwart von Thonerde und Eisenoxyd anwenden lässt, giebt sehr genaue und zuverlässige Resultate, falls man genau nach obiger Vorschrift verfährt und insbesondere die folgenden Momente beachtet[1]). 1. Die mit Molybdänsäure auszu-

[1]) Wir verweisen hier insbesondere auf die höchst wichtige Abhandlung von Märcker in Fresenius' Zeitschrift XII, S. 239 sowie von M. Fleischer und K. Müller im Journ. f. Landw. 1874, S. 96.

fällende Phosphorsäurelösung darf keine Weinsäure, kein Ammon-Oxalat und -Citrat (König) und nicht zu viel freie Salzsäure oder Chlormetalle enthalten. — 2. Zum Ausfällen mit Molybdänlösung verwende man nicht mehr als 0,1 bis höchstens 0,2 g Phosphorsäure und richte die Concentration der Phosphorsäurelösung so ein, dass diese Menge in 25 bis 50 oder höchstens 100 ccm enthalten sei. — 3. Zur Ausfällung von 0,1 g Phosphorsäure sind nicht weniger als 100 ccm der nach angegebener Vorschrift (S. 517) bereiteten Molybdänlösung anzuwenden. Nur bei so grossem Ueberschuss von Molybdänsäure ist der gelbe Niederschlag vollkommen unlöslich. — 4. Zum Ausfällen von 0,1 g Phosphorsäure sind möglichst genau 10 ccm Magnesiamixtur zu verwenden. Ein grösserer oder geringerer Zusatz beeinträchtigt die Genauigkeit des Resultats. — 5. Aus Magnesiumsulfat bereitete Magnesiamixtur ist nicht zu verwenden. — 6. Eine Erwärmung der mit Magnesiamixtur versetzten Flüssigkeit ist nicht statthaft. — 7. Das Auswaschen des Ammon-Magnesiumphosphats ist nicht länger fortzusetzen, als bis die Chlorreaction eben verschwunden ist, weil der Niederschlag in verdünnter Ammoniakflüssigkeit zwar sehr schwer löslich, immerhin aber nicht ganz unlöslich sein soll [1]). — 8. Das schliessliche Glühen im Gebläse ist nicht zu unterlassen, weil bei schwacher Rothgluth Spuren von Molybdänsäure in dem Niederschlage zurückbleiben können.

2) *Uran-Titrirmethode.* Allgemeines. Die Uran-Titrirmethode gründet sich darauf, dass Uranacetat aus phosphorsäurehaltigen Flüssigkeiten, welche keine andere freie Säure als Essigsäure enthalten, Uranphosphat (bei Gegenwart von Ammonsalzen Ammon-Uranphosphat) ausfällt und ein Ueberschuss von Uranacetat mit grosser Schärfe durch Zusatz von Kaliumferrocyanür-Lösung erkannt werden kann, indem letzteres mit löslichen Uransalzen (nicht mit dem unlöslichen Uranphosphat resp. Ammon-Uranphosphat) rothbraunes Uranferrocyanid bildet.

Ausführung. 50 ccm der zu prüfenden Phosphorsäureflüssigkeit, in welchen bis zu 0,12 g Phosphorsäure enthalten seien, werden in ein Erlenmeyer'sches Kochfläschchen von circa 125 ccm Inhalt gebracht, mit 10 ccm der nach oben angegebener Vorschrift bereiteten Lösung von Natriumacetat, darauf mit einer dem vermutheten Phosphorsäuregehalt annähernd entsprechenden Menge titrirter Uranlösung versetzt und auf circa 80 bis 90° C. erhitzt. Durch Eintauchen eines an seinem Ende zu einem kleinen runden Knopf von 7 bis 8 Millimeter Durchmesser verdickten Glasstäbchens entnimmt man jetzt der Flüssigkeit eine kleine Probe, breitet diese auf einem weissen Porcellanteller zu einer Fläche von etwa 1 cm Durchmesser aus und bringt in die Mitte dieser Flüssigkeitsfläche einen Tropfen frisch bereiteter gesättigter Lösung von Kaliumferrocyanür. War eine Spur überschüssigen Uranacetats in der Mischung, so erzeugt

[1]) Genaue Versuche hierüber fehlen noch.

der Tropfen Blutlaugensalzlösung einen röthlich braunen Fleck, der sich mit grosser Schärfe von dem weissen Porcellan abhebt und von der umgebenden nahezu farblosen Flüssigkeit abgrenzt. Erzeugt der Tropfen Blutlaugensalzlösung noch keine Färbung, so wird mit dem Zusatz von Uranlösung (jedesmals nur $^1/_2$ ccm) und der Prüfung eines herausgenommenen Tropfens so lange fortgefahren, bis jene Reaction schwach aber deutlich eintritt. Die Mischung wird nun einige Minuten lang erhitzt und abermals geprüft, worauf, wenn auch jetzt die Reaction deutlich eintritt, der Vorversuch beendet ist. Neue 50 ccm der Phosphorsäurelösung werden jetzt mit 10 ccm Natriumacetat und annähernd soviel Uranlösung versetzt, als beim Vorversuch bis zum Eintritt einer schwachen Reaction erforderlich gewesen war. Darauf wird erhitzt, mit Blutlaugensalzlösung geprüft und — falls noch keine Reaction sichtbar — so lange Uranlösung (jedesmal aber nicht mehr als 0,2 ccm) hinzugefügt, bis die erste sehr schwach bräunliche Färbung eintritt [1]). Die Menge der verbrauchten Uranlösung wird jetzt abgelesen, notirt und zur Berechnung gezogen, worauf man, um sich der Richtigkeit der angenommenen Endreaction zu vergewissern, der Mischung noch weitere 0,2 ccm Uranlösung zusetzt, wodurch eine Reaction erhalten werden muss, die deutlich stärker ist, als die vorherige und als die bei der Titerstellung der Uranlösung angenommene.

Die Uran-Titrirmethode ist nur bei Abwesenheit von Eisenoxyd und Thonerde anwendbar, da die Phosphate dieser Verbindungen in Essigsäure unlöslich und durch Uranacetat nicht vollständig zersetzbar sind. Gegenwart von Ammonsalzen (wie bei Ammoniak - Superphosphaten oder aufgeschlossenem Peruguano) beeinträchtigt die Genauigkeit der Methode nur in geringer Weise, wenn man sich des Uranacetats und nicht — wie man es bisweilen noch im Gebrauch findet — des Urannitrats bedient. Bei Anwendung des letzteren erhält man in ammoniakhaltigen Phosphorsäurelösungen zu niedrige Resultate (Märcker).

Bei der Ausführung der Uranmethode sind wesentlich die folgenden Momente zu beachten [2]). 1. Die zur Titrirung verwendeten 50 ccm Phosphorsäureflüssigkeit dürfen keine grössere Menge freier Mineralsäure enthalten, als solche durch das in 10 ccm Uranacetat enthaltene Natrium gebunden werden kann. Ist mehr freie Mineralsäure vorhanden, so ist der Ueberschuss zuvor in der Weise zu beseitigen, dass man die Lösung bis zum Eintritt einer bleibenden geringen Trübung mit Natron-

---

[1]) Beim zweiten Versuch wird man bis zum Eintritt der Reaction in der Regel einige Zehntel Cubikcentimeter Uranlösung mehr gebrauchen als beim Vorversuch, weil beim Erhitzen einer mit unzureichender Menge Uranlösung versetzten essigsauren Phosphatlösung leicht etwas Calciumphosphat zur Abscheidung gelangt, das sich der Einwirkung der Uranlösung entzieht.

[2]) Es sei wiederum auf die bereits erwähnten Abhandlungen von Märcker, sowie von Fleischer und Müller verwiesen.

lauge versetzt, und die Flüssigkeit durch Zusatz von 1 bis 3 Tropfen Salpetersäure wieder klärt. — 2. Die zu titrirende Phosphorsäurelösung muss nach Zusatz von Natriumacetat klar bleiben. Eine Trübung verräth Gegenwart von Eisen- oder Thonerdephosphat und macht die Uranmethode unanwendbar. — 3. Da das Natriumacetat die Fällung der Uranlösung durch Kaliumferrocyanür beeinträchtigt und verzögert, so ist möglichst ein stets gleiches Verhältniss zwischen Natriumacetat und dem Flüssigkeitsquantum einzuhalten. — 4. Da beim Erhitzen einer essigsauren Lösung von Calciumphosphat ein Theil des letzteren zur Abscheidung gelangt und sich der Einwirkung der Uranlösung entzieht, so ist die ganze zur Zersetzung des Calciumphosphats erforderliche Menge Uranlösung bis auf einen Rest von höchstens 0,6 ccm der kalten Phosphorsäureflüssigkeit hinzuzufügen, bevor man mit der Erwärmung beginnt. Durch Vorversuche ist die zur Ausfällung erforderliche Menge der Uranlösung so weit zu ermitteln, dass man solcher Forderung genügen kann. — 5. Die Kaliumferrocyanür-Lösung ist täglich frisch zu bereiten.

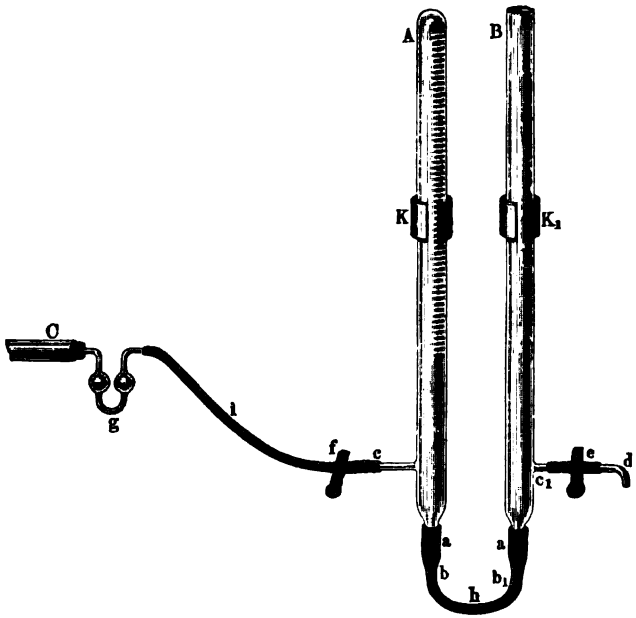
II. **Stickstoffbestimmung.** 1. *Nach Dumas.* Uebersicht. Beim Glühen irgend einer stickstoffhaltigen Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischen Kupfer wird sämmtlicher Stickstoff als Gas frei, indem das Kupferoxyd oxydirend auf alle verbrennlichen Elementarbestandtheile der stickstoffhaltigen Substanz, das vorgelegte metallische Kupfer dagegen desoxydirend auf alle dabei entweichenden Oxydationsstufen des Stickstoffs wirkt. Nimmt man solche Verbrennung in einem Apparate vor, aus welchem sämmtliche atmosphärische Luft durch Kohlensäure verdrängt wurde, und fängt man das entweichende aus Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf bestehende Gasgemenge in einem graduirten Cylinder über Kalilauge (welche die Kohlensäure absorbirt) auf, so erhält man reines Stickgas, aus dessen an der Graduirung des Cylinders abzulesendem Volum man den Stickstoffgehalt der angewendeten Substanz unter Vornahme der nöthigen Correctionen berechnet.

Ausführung. In eine 70 bis 80 cm lange 12 bis 14 mm weite, hinten rund zugeschmolzene Röhre von schwer schmelzbarem Glase wird eine 12 bis 15 cm lange Schicht Mangancarbonat gebracht, darauf lässt man eine 4 cm lange Schicht Kupferoxyd folgen, dann das höchst innige Gemenge der abgewogenen Substanz ($^1/_2$ bis 1 g) mit Kupferoxyd, sodann das zum Nachspülen verwendete sowie eine Schicht reines Oxyd, und schliesslich ein etwa 15 cm langes spiralig gewundenes Kupferdrahtnetz, welches zuvor im Wasserstrom ausgeglüht wurde. Die so gefüllte Röhre legt man in den Verbrennungsofen und verbindet sie mit dem in Fig. 92 abgebildeten Apparat[1]). *A* und *B* sind Röhren von etwa 18 mm Weite und 58 cm Länge, von denen die erstere in $^2/_{10}$ ccm getheilt ist; beide

[1]) Zulkowsky, Ann. d. Chem. 182, S. 296.

sind bei c und c_1 tubulirt, durch den Kautschukschlauch h (von 8 mm Weite) mit einander verbunden und werden durch die Klammern K und K_1 eines Stativs gehalten. g ist ein kleines U-förmiges Röhrchen mit zwei kleinen Kugeln, in welches einige Tropfen Quecksilber gebracht sind. Bevor die Verbrennung beginnt, füllt man den Apparat mit Kalilauge,

Fig. 92.



indem man bei B die Lauge eingiesst, die graduirte Röhre A durch Lösen der Klammer frei macht und dieselbe so weit herabneigt, dass die Luft ungehindert entweicht. Sobald das Messrohr A, der Verbindungsschlauch h und das Füllrohr B bis c_1 mit Lauge gefüllt sind, bringt man das Messrohr in seine frühere Stellung zurück und öffnet den Quetschhahn f. Der hintere Theil der Röhre (etwa bis zu 6 cm) wird jetzt allmälig zum Glühen erhitzt und von Zeit zu Zeit die in dem Messrohre sich ansammelnde unabsorbirbare Luft dadurch entfernt, dass man die Röhre in eine geneigte Lage (wie es beim Füllen derselben geschehen) bringt. Sobald sämmtliche in die Messröhre eintretende Luft vollständig oder bis auf ein Minimum absorbirt wird, erhitzt man auch den vorderen Theil der Röhre und schreitet langsam nach hinten fort. Den Quetschhahn e hält man während der Dauer der Verbrennung geöffnet und fängt die ausfliessende Lauge in einem untergestellten Gefäss auf. Nachdem schliesslich die aus dem Rest des Mangancarbonats entwickelte Kohlensäure sämmtlichen noch in der Röhre befindlichen Stickstoff in die Messröhre getrieben hat, schliesst man die Quetschhähne f und e, trennt den Apparat vom Verbindungs-

rohr, stellt denselben an einen Ort von ziemlich constanter Temperatur, füllt das Rohr B mit Kalilauge an und senkt in dasselbe ein Thermometer. Nach erfolgter Temperaturausgleichung lässt man durch Oeffnen des Quetschhahns e so viel Kalilauge ausfliessen, dass der Flüssigkeitsspiegel in beiden Röhren im Niveau liegt. Aus dem jetzt abgelesenen Stickstoffvolumen, der Temperatur der Sperrflüssigkeit und dem Barometerstand berechnet man nach folgender Formel das Gewicht des aus der abgewogenen Substanz erhaltenen Stickstoffs [1]):

$$G = \frac{V\,(b - w)}{760\,(1 + 0{,}00367\,t)} \cdot 0{,}0012546.$$

Hierbei ist: G das gesuchte Gewicht, V das abgelesene Gasvolum in Cubikcentimetern, b der Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur des Wassers resp. des Gases in Graden nach Celsius, w die Spannung des Wasserdampfes für t^0 in Millimetern Quecksilberdruck.

Bezüglich dieser Methode (welche anwendbar ist bei sämmtlichen stickstoffhaltigen Körpern) berücksichtige man, dass es selbst bei langdauerndem Durchströmen von Kohlensäure durch den Apparat nicht gelingt, die dem Kupferoxyd adhärirende atmosphärische Luft vollständig zu entfernen. Bevor man daher zur gültigen Analyse schreitet, führt man mit einer stickstofffreien Substanz einige Verbrennungen aus, bestimmt dadurch — annähernd wenigstens — die Menge des auch bei gänzlicher Abwesenheit von Stickstoff unabsorbirt bleibenden Gasvolumens, das jedoch kaum 1 ccm betragen darf, und stellt den gefundenen Fehler bei den Analysen in Rechnung.

2) *Nach Varrentrapp-Will-Péligot.* Uebersicht. Beim Glühen vieler stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit Natriumhydroxyd wird unter Bildung von Natriumcarbonat der vorhandene Stickstoff in Ammoniak übergeführt, welches im Gemenge mit gleichzeitig sich bildenden Kohlenwasserstoffen und freiem Wasserstoff entweicht. Nimmt man das Glühen jenes aus stickstoffhaltiger Substanz und Natriumhydroxyd bestehenden Gemenges in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre vor und lässt das entweichende Ammoniak durch vorgelegte Säure absorbiren, so kann man die Menge des Ammoniaks durch Ueberführung in Ammonplatinchlorid (Varrentrapp-Will) oder durch Titrirung (Péligot) bestimmen und daraus den Stickstoffgehalt der angewendeten Substanz berechnen. Diese Methode ist anwendbar bei allen in der Düngerindustrie vorkommenden Materialien, welche keinen Stickstoff in Form von Nitraten enthalten.

Ausführung. Ein etwa 35 cm langes, 12 mm weites, hinten in eine schief aufwärts gebogene Spitze ausgezogenes Glasrohr von schwer schmelzbarem Glase füllt man bis knapp zur Hälfte mit sandig-pulverigem Natronkalk (käufliche Mischung aus Natriumhydroxyd und Calciumoxyd),

[1]) Oder man benutze die weiter unten abgedruckte Dietrich'sche Tabelle.

schüttet diese Menge Natronkalk in eine kleine Porcellanreibschale, mischt sie (unter Vermeidung heftigen Drückens) mit der abgewogenen stickstoffhaltigen Substanz, bringt darauf etwa 2 cm feingekörnten Natronkalk in den hinteren Theil der Röhre, füllt die Mischung ein (etwa 15 cm), dann den zum Nachspülen der Reibschale verwendeten sandig-pulverigen Natronkalk (4 cm) und schliesslich reinen feingekörnten Natronkalk (10 cm), so dass ein Raum von etwa 4 cm der Röhre frei bleibt. Hierauf verschliesst man die Röhre mit locker eingestopftem, aus langen weichen Fasern bestehendem, ausgeglühtem Asbest, klopft sie zur Bildung eines Canals gelinde auf und verbindet sie mittelst eines Kautschukstopfens mit einer Péligot'schen Vorlage [1]), in welche man zuvor 20 ccm Halbnormalschwefelsäure gebracht hat. Die Röhre wird jetzt in den Verbrennungsofen gelegt, zunächst derjenige Theil derselben, welcher reinen gekörnten Natronkalk enthält, erhitzt und bis zum völligen Glühen gebracht, worauf man mit dem Erhitzen und zwar so allmälig nach hinten weiter rückt, dass die entstehenden Verbrennungsgase in einem sehr langsamen Strome die Vorlage durchstreichen. Wenn die Röhre ihrer ganzen Länge nach zum Glühen gebracht ist und die Gasentwickelung eben aufgehört hat, löscht man die Gasflammen aus verbindet die Ausgangsröhre der Vorlage mit einem Aspirator, bricht die Spitze der Verbrennungsröhre ab und lässt etwa das 10fache Volumen der Verbrennungsröhre an atmosphärischer Luft langsam durch den Apparat strömen, um alles in der Röhre noch vorhandene Ammoniak in die Säure zu leiten. Der Apparat wird jetzt auseinandergenommen, der Inhalt der Vorlage mit einigen Tropfen Corallinlösung (der Lackmustinctur bei Weitem vorzuziehen) versetzt und mit Viertelnormalnatronlauge bis fast zur röthlichen Färbung versetzt. Darauf giesst man die Flüssigkeit (ohne nachzuspülen) in eine Porcellanschale, titrirt fertig, giesst in das Vorlagegefäss und dann wieder in die Schale zurück, fügt — wenn nöthig — noch einige Tropfen Natronlauge bis zum Eintritt der Endreaction zu und liest die verbrauchte Menge Natronlauge ab.

Bei der Ausführung dieser Methode seien die folgenden Punkte der Beachtung empfohlen: 1) Der Natronkalk muss vollkommen frei von Stickstoffverbindungen [2]) sein, und ist durch eine mit reinem Zucker auszuführende Verbrennung in dieser Richtung zuvor zu prüfen. Auch darf der Natronkalk selbst bei starkem Erhitzen nur wenig zusammensintern und nicht zusammenschmelzen. — 2) Die Mengung der Substanz mit Natronkalk kann nur dann in einer Reibschale vorgenommen werden, wenn erstere keine Ammonsalze enthält. Ist da-

[1]) Sehr bequem ist auch die von Volhard (Fresenius' Zeitschrift 14, 332) empfohlene Vorlage, welche aus einer Verbindung des Varrentrapp-Will'schen Kugelapparats mit einem Erlenmeyer'schen Kölbchen besteht.

[2]) Siehe Kreusler, Fresenius' Zeitschr. 12, 363; vergl. auch P. Wagner, Fresenius' Zeitschr. 14, 86.

gegen in der zu analysirenden Substanz Ammonsalz enthalten, so muss die Mischung mittelst eines korkzieherförmig gewundenen, vorn zugespitzten, blanken Messingdrahts durch rasche, theils drehende, theils auf- und abwärts gehende Bewegung geschehen. — 3. Der Gang der Verbrennung muss langsam und gleichmässig geschehen, so dass fortwährend und ununterbrochen Gasentwickelung stattfindet. Die Verbrennung muss ferner bei mässigem Glühen ausgeführt werden, weil bei zu grosser Hitze ein Theil des Ammoniaks in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt wird. — 4. Bevor man atmosphärische Luft durch den Apparat strömen lässt, sind die Gasflammen auszulöschen, weil bei der Berührung der atmosphärischen Luft mit stark glühendem Natronkalk Spuren von Ammoniak gebildet werden können.

3) *Azotometrische Methode.* Uebersicht. Vermischt man die wässerige Lösung eines Ammonsalzes mit einer Lösung von Natriumhypobromit, so wird unter Bildung von Natriumbromid sämmtlicher Stickstoff in Gasform abgeschieden und kann in einer Bürette aufgefangen und gemessen werden.

Ausführung. Man bedient sich zur Ausführung dieser Methode des von P. Wagner modificirten, in Fig. 93 abgebildeten Knop'schen Azotometers [1]). *A* ist ein zur Aufnahme der Bromlauge dienendes, circa 200 ccm fassendes Glasgefäss, auf dessen Boden das etwa 20 ccm fassende Cylinderchen *a*, in welches die abgemessene Ammonsalzlösung gegossen wird, festgeschmolzen ist [2]). Der Hals des Entwickelungsgefässes ist rauh geschliffen, damit eine Verschiebung des fest und tief einzudrückenden Kautschukstopfens unmöglich wird. *B* ist ein Glasgefäss, welches ungefähr 4 l Wasser enthält, *C* ein hoher mit Wasser und etwas Salzsäure (letztere zur Verhütung von Pilzbildung) gefüllter Cylinder, dessen Deckel die communicirenden Büretten *c* und *d* und ein kleines Thermometer trägt. Die Büretten und das sie speisende Gefäss *h* sind mit Wasser und etwas Salzsäure gefüllt. In das festgeschmolzene Cylinderchen *a* des Gefässes *A* werden 10 ccm der zu prüfenden Ammoniaksalzlösung gebracht und mittelst eingesetzten Trichters 50 ccm Bromlauge in den weiteren Raum des Zersetzungsgefässes gegossen. Nachdem der Kautschukstopfen fest eingedrückt ist, wird das Gefäss in den mit etwa 4 l Wasser gefüllten Behälter eingesetzt. Der Glashahn *f* wird darauf etwas gelöst, die Büretten *c d* durch Zusammendrücken des Kautschukballons *i* unter gleichzeitigem Oeffnen des Glashahns *g* gefüllt und durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsspiegel auf *o* eingestellt. Nach etwa 10 Minuten wird der (etwas gefettete)

---

[1]) Siehe W. Knop, Chem. Centralbl. 1860, 244; Fresenius' Zeitschr. 9, 225 und 14, 247; E. Dietrich, Fresenius' Zeitschr. 5, 36; P. Wagner, ebendaselbst 13, 383 und 15, 250.

[2]) Die Firma Ehrhard u. Metzger in Darmstadt hält alle Theile des Azotometers einzeln verkäuflich vorräthig.

Glashahn *f* wieder fest eingedrückt und geöffnet gehalten, so dass die im Gefässe *A* eingeschlossene Luft mit *c* in Communication bleibt. Man wartet etwa 20 Minuten und beobachtet dann, ob der Flüssigkeitsspiegel in *c* gestiegen ist; ist dies der Fall, so wird der Glashahn *f* nochmals gelüftet, wieder eingedrückt und abermals 20 Minuten gewartet. Ist der

Fig. 93.

Flüssigkeitsspiegel auf *o* stehen geblieben, so hat das Entwickelungsgefäss mit seinem Inhalt (unter gleichzeitiger durch die Bromlauge bewirkter Kohlendioxydabsorption aus der eingeschlossenen Luft) die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen. Man lässt nun durch Oeffnen des Glashahns *g* etwa 30 bis 40 ccm Flüssigkeit abfliessen, nimmt das Entwickelungsgefäss aus dem Wasser, wägt es, so dass von dem Inhalt des Cylinderchens *a* ein kleiner Theil ausfliesst, dessen Vermischung mit der Bromlauge man durch Schwenken befördert, und wiederholt dies, bis der grösste Theil der ammoniakhaltigen Flüssigkeit ausgeflossen und zersetzt ist. Darauf schliesst man den Glashahn *f*, schüttelt das Zersetzungsgefäss heftig, öffnet *f*, um den freigewordenen

Stickstoff austreten zu lassen, schliesst wieder und schüttelt nochmals, bis beim Oeffnen des Glashahns der Wasserspiegel in *c* nicht mehr sinkt (ein dreimaliges heftiges Schütteln ist gewöhnlich ausreichend) und stellt das Entwickelungsgefäss wieder in das Kühlwasser. Nach etwa 15 bis 20 Minuten hat das Entwickelungsgefäss mit seinem Inhalt wieder die frühere Temperatur (nämlich die des Kühlwassers) angenommen, während das in *c* eingetretene Gas die durch das eingehängte Thermometer angezeigte Temperatur des im Cylinder *c* befindlichen Wassers erhalten hat. Nachdem durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsstand in *c* und *d* gleichgestellt ist, wird das entwickelte Stickstoffvolum, die Temperatur des im Cylinder *c* enthaltenen Wassers, sowie der Barometerstand notirt und unter Benutzung der Dietrich'schen Correctionstabelle das Gewicht des Stickstoffs berechnet.

Beispiel der Berechnung. Es sei gefunden: Entwickeltes Stickgas 22 ccm, Temperatur 16° C., Barometerstand 756 mm; dann sind nach Tabelle I. in der Flüssigkeit des Zersetzungsgefässes gelöst geblieben 0,58 ccm Stickstoff und beträgt das Gewicht von 1 ccm des gefundenen Stickstoffvolums nach Tabelle II. 1,15969 mg. Das Gewicht der aus der angewendeten Substanz erhaltenen (22,0 ccm + 0,58 ccm) 22,58 ccm Stickstoff beträgt demnach (22,58 × 1,15969 mg) = 26,19 mg.

Bei allen Düngemitteln, welche den Stickstoff ausschliesslich in Form von Ammonsalz enthalten, ist diese sehr bequem und schnell ausführbare azotometrische Methode anwendbar. Die Resultate sind sehr genau und zuverlässig, wenn man sorgfältig nach vorstehender Anleitung verfährt.

Der Beachtung sei noch das Folgende empfohlen: Um richtige Resultate zu erzielen, ist es selbstverständlich nothwendig, dass die im Zersetzungsgefäss enthaltene Luft, welche nach stattgehabter Zersetzung des Ammonsalzes sich erwärmt hat, auf genau dieselbe Temperatur zurückgebracht werde, welche sie unmittelbar vor Beginn der Reaction hatte. Dieser höchst wichtigen Forderung wird aber nur dann genügt, wenn das Kühlwasser während der ganzen Dauer des Versuchs eine constante Temperatur behält. Die Temperatur des Kühlwassers wird nun aber durch folgende zwei Momente alterirt: 1. Differenzen, welche etwa zwischen der Temperatur der Zimmerluft und der des Kühlwassers bestehen, suchen sich auszugleichen. Der hieraus für die Methode zu befürchtende Fehler ist dadurch zu eliminiren, dass man ein Wasser von annähernd Zimmertemperatur zum Kühlen verwendet. 2. Die beim Zersetzungsvorgang entwickelte Wärme geht in das Kühlwasser über, woraus eine Fehlerquelle entsteht, die man nicht vollständig eliminiren kann. Der Fehler wird aber verschwindend klein, wenn man das im Entwickelungsgefäss erzeugte Wärmequantum auf eine sehr grosse Wassermenge vertheilt. Bei Anwendung von 4 Litern Wasser wird der Fehler so gering, dass er keinen bemerkbaren Einfluss auf das Resultat ausübt. Durch Anwendung von Eiswasser zur Kühlung wäre man im Stande, eine absolute Constanz der Temperatur herzustellen, auch die

I. Dietrich's Tabelle für die Absorption des Stickgases

in 60 ccm Entwickelungsflüssigkeit (50 ccm Brom-Natronlauge und 10 ccm Wasser) bei einem specif. Gew. der Lauge von 1,1 und einer Stärke, dass 50 ccm 200 mg N entsprechen bei einer Entwickelung von 1 bis 100 ccm Gas.

Entwickelt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Absorbirt	0,06	0,08	0,11	0,13	0,16	0,18	0,21	0,23	0,26	0,28	0,31	0,33	0,36
Entwickelt	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Absorbirt	0,68	0,71	0,73	0,76	0,78	0,81	0,83	0,86	0,88	0,91	0,93	0,96	0,98
Entwickelt	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63
Absorbirt	1,31	1,33	1,36	1,38	1,41	1,43	1,46	1,48	1,51	1,53	1,56	1,58	1,61
Entwickelt	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88
Absorbirt	1,93	1,96	1,98	2,01	2,03	2,06	2,08	2,11	2,13	2,16	2,18	2,21	2,23

Entwickelt	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Absorbirt	0,38	0,41	0,43	0,46	0,48	0,51	0,53	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66
Entwickelt	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Absorbirt	1,01	1,03	1,06	1,08	1,11	1,13	1,16	1,18	1,21	1,23	1,26	1,28
Entwickelt	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
Absorbirt	1,63	1,66	1,68	1,71	1,73	1,76	1,78	1,81	1,83	1,86	1,88	1,91
Entwickelt	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
Absorbirt	2,26	2,28	2,31	2,33	2,36	2,38	2,41	2,43	2,46	2,48	2,51	2,53

II. Dietrich's Tabelle für die Gewichte eines Cubikcentimeters Stickstoff

in Milligrammen bei einem Drucke von 720 bis 770 Millimeter Quecksilber und bei den Temperaturen 10 bis 25° C.

Millimeter

Temperatur nach Celsius.	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744
10°	1,13380	1,13699	1,14018	1,14337	1,14656	1,14975	1,15294	1,15613	1,15932	1,16251	1,16570	1,16889	1,17208
11°	1,12881	1,13199	1,13517	1,13835	1,14153	1,14471	1,14789	1,15107	1,15424	1,15742	1,16060	1,16378	1,16696
12°	1,12376	1,12693	1,13010	1,13326	1,13643	1,13960	1,14277	1,14593	1,14910	1,15227	1,15543	1,15860	1,16177
13°	1,11875	1,12191	1,12506	1,12822	1,13138	1,13454	1,13769	1,14085	1,14401	1,14716	1,15032	1,15348	1,15663
14°	1,11369	1,11684	1,11999	1,12313	1,12628	1,12942	1,13257	1,13572	1,13886	1,14201	1,14515	1,14830	1,15145
15°	1,10859	1,11172	1,11486	1,11799	1,12113	1,12426	1,12739	1,13053	1,13366	1,13680	1,13993	1,14306	1,14620
16°	1,10346	1,10658	1,10971	1,11283	1,11596	1,11908	1,12220	1,12533	1,12845	1,13158	1,13470	1,13782	1,14095
17°	1,09828	1,10139	1,10450	1,10761	1,11073	1,11384	1,11695	1,12006	1,12317	1,12629	1,12940	1,13251	1,13562
18°	1,09304	1,09614	1,09924	1,10234	1,10544	1,10854	1,11165	1,11475	1,11785	1,12095	1,12405	1,12715	1,13025
19°	1,08774	1,09083	1,09392	1,09702	1,10011	1,10320	1,10629	1,10938	1,11248	1,11557	1,11866	1,12175	1,12484
20°	1,08246	1,08554	1,08862	1,09170	1,09478	1,09786	1,10094	1,10402	1,10710	1,11018	1,11327	1,11635	1,11943
21°	1,07708	1,08015	1,08322	1,08629	1,08936	1,09243	1,09550	1,09857	1,10165	1,10472	1,10779	1,11086	1,11393
22°	1,07166	1,07472	1,07778	1,08084	1,08390	1,08696	1,09002	1,09308	1,09614	1,09921	1,10227	1,10533	1,10839
23°	1,06616	1,06921	1,07226	1,07531	1,07836	1,08141	1,08446	1,08751	1,09056	1,09361	1,09666	1,09971	1,10276
24°	1,06061	1,06365	1,06669	1,06973	1,07277	1,07581	1,07885	1,08189	1,08493	1,08796	1,09100	1,09404	1,09708
25°	1,05499	1,05801	1,06104	1,06407	1,06710	1,07013	1,07316	1,07619	1,07922	1,08225	1,08528	1,08831	1,09134

Temperatur nach Celsius.	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770
10°	1,17527	1,17846	1,18165	1,18484	1,18803	1,19122	1,19441	1,19760	1,20079	1,20398	1,20717	1,21036	1,21355
11°	1,17014	1,17332	1,17650	1,17168	1,18286	1,18603	1,18921	1,19239	1,19557	1,19875	1,20193	1,20511	1,20829
12°	1,16493	1,16810	1,17127	1,17444	1,17760	1,18077	1,18394	1,18710	1,19027	1,19344	1,19660	1,19977	1,20294
13°	1,15979	1,16295	1,16611	1,16926	1,17242	1,17558	1,17873	1,18189	1,18505	1,18820	1,19136	1,19452	1,19768
14°	1,15459	1,15774	1,16088	1,16403	1,16718	1,17032	1,17347	1,17661	1,17976	1,18291	1,18605	1,18920	1,19234
15°	1,14933	1,15247	1,15560	1,15873	1,16187	1,16500	1,16814	1,17127	1,17440	1,17754	1,18067	1,18381	1,18694
16°	1,14407	1,14720	1,15032	1,15344	1,15657	1,15969	1,16282	1,16594	1,16906	1,17219	1,17531	1,17844	1,18156
17°	1,13873	1,14185	1,14496	1,14807	1,15118	1,15429	1,15741	1,16052	1,16363	1,16674	1,16985	1,17297	1,17608
18°	1,13335	1,13645	1,13955	1,14266	1,14576	1,14886	1,15196	1,15506	1,15816	1,16126	1,16436	1,16746	1,17056
19°	1,12794	1,13103	1,13412	1,13721	1,14030	1,14340	1,14649	1,14958	1,15267	1,15576	1,15886	1,16195	1,16504
20°	1,12251	1,12559	1,12867	1,13175	1,13483	1,13791	1,14099	1,14408	1,14716	1,15024	1,15332	1,15640	1,15948
21°	1,11700	1,12007	1,12314	1,12621	1,12928	1,13236	1,13543	1,13850	1,14157	1,14464	1,14771	1,15078	1,15385
22°	1,11145	1,11451	1,11757	1,12063	1,12369	1,12675	1,12982	1,13288	1,13594	1,13900	1,14206	1,14512	1,14818
23°	1,10581	1,10886	1,11191	1,11496	1,11801	1,12106	1,12411	1,12716	1,13021	1,13326	1,13631	1,13936	1,14241
24°	1,10012	1,10316	1,10620	1,10924	1,11228	1,11532	1,11835	1,12139	1,12443	1,12747	1,13051	1,13355	1,13659
25°	1,09437	1,09740	1,10043	1,10346	1,10649	1,10952	1,11255	1,11558	1,11861	1,12164	1,12467	1,12770	1,13073

schnell kühlende Wirkung des Eiswassers würde den Gebrauch desselben sehr empfehlen; allein die durch die Bromlauge bewirkte Stickstoffabsorption wird bei dieser Temperatur erheblich grösser sein, als den Dietrich'schen Zahlen entspricht, und müsste erst besonders festgestellt werden.

4) *Ammoniakbestimmung durch Destillation.* Uebersicht. Kocht man eine Ammonsalzlösung mit Kalilauge, so wird unter Bildung von Kaliumsalz das Ammonsalz zersetzt, das Ammoniak verflüchtigt sich mit den entweichenden Wasserdämpfen, lässt sich in vorgelegter titrirter Säure auffangen und durch Zurücktitriren der Säure mit Natronlauge bestimmen.

Ausführung. Einen für die Ausführung dieser Bestimmungsmethode empfehlenswerthen Apparat zeigt die in Fig. 96 gegebene, aus Mohr's Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode entnommene Abbildung. Nachdem die gewogene oder in Lösung abgemessene Substanz in das Entwickelungsgefäss gebracht ist, und etwa 20 ccm titrirter Säure durch das mit Glassplittern gefüllte Röhrchen in den Absorptionsapparat (Péligot'sche Röhre) eingefüllt sind, lässt man aus der durch den Kork des Entwickelungsgefässes gehenden, mit Quetschhahn verschlossenen Pipette [1]) Natronlauge zulaufen, nimmt den Quetschhahn weg und verbindet das mit Glassplittern gefüllte Röhrchen mit einem Aspirator. Bei sehr gelindem Kochen der Natronlauge lässt man 1 Stunde lang einen schwachen Strom ammoniakfreier Luft durch den Apparat streichen, spült dann die in dem Glassplitterröhrchen befindliche Säure in die Vorlage ab, giesst in die letztere einige Tropfen Corallinlösung und titrirt mit Natronlauge.

Das Verfahren giebt bei sorgfältiger Ausführung zuverlässige Resultate, ist jedoch bei Weitem umständlicher und zeitraubender als die azotometrische Methode.

III. **Kalibestimmung** [2]). Uebersicht. Mit den Chloriden des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums, Bariums und Strontiums bildet das Platinchlorid Doppelverbindungen, von welchen nur das Kalium-Platinchlorid in Alkohol unlöslich ist. Dampft man demnach eine Kaliumchloridlösung, welche die genannten Chloride beigemengt enthalten darf, von sonstigen in Alkohol unlöslichen Verbindungen (z. B. den Sulfaten jener Metalle) jedoch frei sein muss, mit einem Ueberschuss von Platinchlorid zur Trockne und behandelt das rückständige Salzgemenge mit starkem Alkohol, so bleibt nur das Kaliumplatinchlorid, (K_2PtCl_6),

---

[1]) Es wird sich empfehlen, an dem oberen Rohr der Pipette, nahe unter dem Quetschhahn, eine kleine Kugel anzublasen, in diese etwas Glaswolle und darauf einige mit concentrirter Schwefelsäure angefeuchtete Bimssteinstückchen zu bringen, um hierdurch die durch den Apparat zu saugende atmosphärische Luft von Ammoniak zu befreien.

[2]) S. a. S. 449.

ungelöst zurück, welches mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und gewogen zur Berechnung des Kaligehaltes der angewendeten Substanz dienen kann.

Fig. 96.

Ausführung. Die abgemessene kaliumchloridhaltige Lösung (etwa 0,1 g K_2O entsprechend) wird mit Platinchloridlösung in einer innen möglichst glatten, Porcellanschale auf dem Wasserbade völlig zur Trockne verdampft, die trockne Salzmasse darauf mit zwei Tropfen Wasser befeuchtet, mit einem Glasstäbchen zerrührt und, mit 2 bis 3 ccm Alkohol von 90 Proc. zerrieben. Man fügt jetzt mehr Alkohol hinzu, rührt mit dem Glasstäbchen eine Zeitlang um, lässt etwas absetzen, filtrirt die überstehende alkoholische Lösung durch ein bei 120° C. getrocknetes und gewogenes, mit etwas Alkohol befeuchtetes Filter und behandelt den in der Schale verbleibenden Rückstand so oft mit neuen kleinen Portionen Alkohol, als noch ein gefärbtes Filtrat erhalten wird. Filtrirt der Alkohol farblos ab, so spült man das Kaliumplatinchlorid auf das Filter, wäscht noch einige Male mit Alkohol aus, entfernt darauf mit Hülfe von Fliesspapier so viel als möglich den Alkohol

aus dem Filter, trocknet letzteres im Filtertrockengläschen bei 120° C. und wägt.

Bei der Ausführung dieser Methode ist wesentlich das Folgende zu beachten. 1. Es ist eine etwas grössere Menge Platinchlorid anzuwenden, als zur Ueberführung sämmtlicher vorhandener Chlormetalle in Platin-Doppelverbindungen erforderlich ist. War zu wenig Platinchlorid vorhanden, so ist die abgedampfte Salzmasse nicht orangefarben oder fast bräunlich, sondern hellgelb gefärbt und zeigt an den Rändern weissliche Punkte eingelagert; es erscheint ferner der erste Waschalkohol nicht orangefarben, sondern fast farblos und das getrocknete Kaliumplatinchlorid ist nicht rein gelb, sondern hat einen weisslichen Anschein. 2. Das Abdampfen der Lösung sowohl als das Auswaschen des Kaliumplatinchlorids ist in einer von Ammoniakdämpfen freien Atmosphäre vorzunehmen, da anderenfalls die Bildung von in Alkohol unlöslichem Ammonplatinchlorid veranlasst wird. 3. Das Abdampfen ist bis zur völligen Trockne des Rückstandes fortzusetzen, um etwaige freie Salzsäure, welche die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in Alkohol vermehrt, zu verflüchtigen. 4. Ein Befeuchten des Abdampfrückstandes mit etwas Wasser bewirkt Wasseraufnahme seitens des Natriumplatinchlorids und in Folge dessen eine leichtere Löslichkeit des letzteren in Alkohol. 5. Auf das Auswaschen des Abdampfrückstandes ist — namentlich bei Gegenwart von Magnesium — grosse Sorgfalt zu verwenden; erst das völlig gereinigte Kaliumplatinchlorid werde auf das Filter gebracht. 6. Eine Entfernung des vom Filter und dessen Inhalt schliesslich zurückgehaltenen Alkohols mit Hülfe von Fliesspapier so viel als thunlich vorzunehmen, ist empfehlenswerth, um eine reducirende Einwirkung des Alkohols auf das Kaliumplatinsalz zu verhindern.

Wiedergewinnung von Ammonmolybdat und Platinchlorid aus Rückständen. 1) *Ammonmolybdat.* Die sauren Molybdänflüssigkeiten werden in einer etwa 10 Liter fassenden Flasche (*A*), die ammoniakalischen Filtrate in einer eben solchen (*B*) angesammelt. Der Inhalt der Flasche *A* wird klar abgehebert und in einer durch Wasserbad[1]) erhitzten Porcellanschale (im Freien) bis auf etwa 1 Liter abgedampft. Fast der ganze Molybdänsäuregehalt der Flüssigkeit hat sich jetzt in Form einer festen, der Porcellanschale anhaftenden Kruste abgeschieden. Man lässt erkalten, giesst die Säure in ein Becherglas, spült die Molybdänsäurekruste einige Mal mit Wasser ab, vereinigt das Waschwasser mit der Säure und stellt das Gemenge zur Seite. Die in der Porcellanschale befindliche Molybdänkruste wird jetzt mit der abgeheberten oder filtrirten ammoniakalischen Flüssigkeit aus Flasche *B* übergossen und unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird

[1]) Sandbad oder Drahtnetz sind nicht anwendbar, weil alsdann die Porcellanschale regelmässig zerspringt.

filtrirt, im Wasserbade abgedampft und zur Krystallisation gebracht. Die Mutterlauge trennt man von dem ausgeschiedenen Ammonmolybdat, spült die Krystalle mit etwas Wasser ab, das man zur Mutterlauge fügt, engt nochmals ein, lässt krystallisiren, spült die Krystalle mit Wasser ab, vereinigt die letzte Mutterlauge sammt Waschwasser mit den oben zur Seite gestellten Rückständen, fällt mit Natriumphosphat und bringt den gelben Niederschlag in die Flasche *B* zurück. Die Wiedergewinnung des Ammonmolybdats gelingt nach dieser zugleich sehr bequemen Methode unter äusserst geringem Verlust.

2. *Platinchlorid.* Uebersicht. Die bei der Kaliumbestimmung abfallenden Platinrückstände bestehen *a*) aus dem noch in den Filtern befindlichen Kaliumplatinchlorid, *b*) aus den alkoholischen Waschflüssigkeiten, welche Platinchlorid und dessen Verbindungen mit Chloriden des Natriums, Magnesiums, Bariums u. s. w. enthalten. Versetzt man diese alkoholische Lösung mit Kaliumchlorid, so wird das Platin als Kaliumplatinchlorid gefällt, und erhitzt man Kaliumplatinchlorid mit Alkohol, Wasser und Natriumcarbonat, so entsteht unter Bildung von Aldehyd, Essigsäure u. s. w. Platinmohr, der durch Auswaschen mit Wasser und Salzsäure vollkommen gereinigt werden kann.

Ausführung. Die in einer Flasche angesammelte alkoholische Waschflüssigkeit versetzt man mit so viel gesättigter wässeriger Lösung von Kaliumchlorid, als zum Ausfällen des vorhandenen Platins erforderlich ist. Man lässt den Niederschlag 24 Stunden absetzen, hebert dann den überstehenden Alkohol ab und spült den Bodensatz mit einem Theil des abgeheberten Alkohols in eine Porcellanschale. Hierzu schüttet man das noch in den Filtern befindliche Kaliumplatinchlorid, kocht die leeren Filter einige Male mit Wasser aus, giesst auch diese Auszüge in die Porcellanschale, fügt endlich noch Natriumcarbonat bis zur stark alkalischen Reaction hinzu und lässt die Schale unter öfterem Umrühren einige Stunden auf dem Dampfapparat stehen. Hat der Platinmohr sich gut abgesetzt und ist die überstehende Flüssigkeit nur noch schwach gelblich (von organischen Substanzen herrührend) gefärbt, so giesst man letztere ab, lässt sie durch ein Filter laufen, reinigt den Platinmohr durch wiederholte Behandlung mit heissem Wasser, verdünnter Salzsäure, darauf concentrirter reiner Salzsäure bei Siedetemperatur und wäscht ihn schliesslich auf dem Filter so lange mit siedendem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr auf Chlor reagirt. Man lässt den Platinmohr bei Zimmertemperatur abtrocknen (bei höherer Temperatur würde das Filter verglimmen) und verwendet ihn dann, wie auf S. 520 angegeben, zur Darstellung der Platinlösung.

2) Untersuchung der Phosphorsäuredünger.

I. **Knochenphosphate** (Knochenkohle, Knochenasche, Leimkalk). a) *Phosphorsäure.* 10 g der feingeriebenen Substanz bringt man in einen Halbliterkolben, durchfeuchtet sie mit etwa 40 ccm Wasser, fügt 40 ccm Salpetersäure (1,2 specif. Gew.) hinzu und kocht $^1/_4$ Stunde lang. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke mit Wasser auf, schüttelt um, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter, bringt 250 ccm des Filtrats in einen Halbliterkolben, fügt Natronlauge hinzu, bis eine geringe bleibende Trübung entsteht, klärt die Lösung wieder durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, füllt zur Marke mit Wasser auf, schüttelt um, versetzt 50 ccm der Lösung mit 10 ccm Natriumacetatlösung und titrirt mit Uranlösung nach S. 522. Die verbrauchten Cubikcentimeter geben den Phosphorsäuregehalt der Substanz direct in Procenten an. Sollte die Lösung auf Zusatz von Natriumacetat sich trüben, so sind 50 ccm Lösung in eine Porcellanschale zu bringen, mit 130 bis 180 ccm Molybdänlösung auszufällen und nach S. 520 weiter zu behandeln. Die erhaltene Menge $Mg_2P_2O_7$ mit 128 multiplicirt, giebt den Gehalt der Substanz an P_2O_5, oder mit 279,2 multiplicirt, den Gehalt an $Ca_3P_2O_8$ in Procenten an.

b) *Feuchtigkeit.* Man trocknet 3 bis 4 g Substanz im Trockengläschen bei 100 bis 110° C. bis zum constanten Gewicht und berechnet aus dem Gewichtsverlust den procentischen Feuchtigkeitsgehalt.

c) *Stickstoff.* 1 g Substanz wird nach Varrentrapp-Will mit Natronkalk verbrannt und das entweichende Ammoniak in 20 ccm Halbnormalsäure aufgefangen (S. 526).

d) *Kohlensäure.* In 2 g (beziehungsweise 1,7 g = Scheibler's Normalgewicht) Substanz wird die Kohlensäure im Scheibler'schen Apparat bestimmt.

e) *Freier Kalk* wird aus der Differenz zweier Kohlensäurebestimmungen berechnet, von welchen die eine mit der ursprünglichen Substanz, die andere mit einer Probe, welche wiederholt mit einer Lösung von Ammoncarbonat angefeuchtet und darauf bis zur vollständigen Verflüchtigung des Ammonsalzes erhitzt wurde, ausgeführt wird.

f) *Sand, Thon u. s. w.* Ist eine Bestimmung des Sand- und Thongehaltes erforderlich, so bringt man die für die Phosphorsäurebestimmung abgewogenen 10 g Substanz in ein Kochfläschchen, löst sie bei aufgesetztem Trichterröhrchen in Salpetersäure, filtrirt die Lösung durch ein kleines Filter in einen Halbliterkolben, wäscht den Rückstand aus, glüht und wägt, während das bis auf 500 ccm verdünnte Filtrat zur Phosphorsäurebestimmung dient.

II. **Guanophosphate** (Bakerguano, Mejillonesguano und ähnliche Phosphate). a) *Phosphorsäure.* 10 g der feingepulverten Substanz werden in einem Halbliterkolben mit etwa 100 ccm Wasser und 40 ccm concentrirter Salpetersäure übergossen, $^1/_4$ Stunde gekocht, darauf 10 ccm Salzsäure und 2 g Kaliumchlorat hinzugefügt und nochmals $^1/_2$ Stunde gekocht. Nach dem Abkühlen, Auffüllen zur Marke, Umschütteln und Filtriren durch ein trockenes Faltenfilter werden 20 ccm mit 160 ccm Molybdänlösung gefällt und nach S. 520 weiter behandelt. Das Gewicht der erhaltenen Menge $Mg_2P_2O_7$ mit 160 multiplicirt, giebt den Phosphorsäuregehalt, oder mit 349,3 multiplicirt, den Gehalt an Tricalciumphosphat ($Ca_3P_2O_8$) in Procenten an.

b) *Stickstoff.* In 2 g Substanz wird der Stickstoff durch Verbrennung mit Natronkalk unter Vorlage von 20 ccm Halbnormalsäure bestimmt (S. 526).

c) *Kohlensäure.* In 4 bis 5 g Substanz wird die Kohlensäure mit Hülfe des Scheibler'schen Apparats bestimmt.

d) *Feuchtigkeit.* Wie unter 1. b. S. 538 zu bestimmen.

e) *Sand, Thon* und dergleichen. 10 g Substanz werden in einem Kochfläschchen mit etwa 40 ccm Salpetersäure gekocht, die Lösung wird mit Wasser verdünnt, filtrirt, der Rückstand bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

III. **Mineralphosphate** (Apatite, Phosphorite, Koprolithen und Osteolithen, Navassa- und Sombrerophosphat etc.).

a) *Phosphorsäure.* 1) 10 g Substanz erhitzt man im Viertelliterkolben mit etwa 40 ccm Salzsäure eine halbe Stunde lang, verdünnt mit etwa 150 ccm Wasser, lässt erkalten, füllt bis zur Marke auf und schüttelt um. 25 ccm der (nicht filtrirten) Lösung werden auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, den Rückstand nimmt man mit Salpetersäure auf, spült die Lösung in ein 100-ccm-Fläschchen, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter, fällt 40 ccm des Filtrats mit 120 bis 160 ccm Molybdänlösung aus und behandelt weiter nach S. 521. Das Gewicht von $Mg_2P_2O_7$ mit 160 multiplicirt, giebt den Phosphorsäuregehalt, oder mit 349,3 multiplicirt, den Gehalt an $Ca_3P_2O_8$ in Procenten an.

2) Ein nicht so genaues, aber schneller ausführbares (auch für Guanophosphate anwendbares) Verfahren ist das folgende [1]). Man messe 110 ccm fünfprocentiger Schwefelsäure ab und zerreibe 5 g Phosphorit in einer Ausgussreibschale mit etwa 10 ccm und nach einigen Minuten

[1]) Vergl. Fresenius, Neubauer u. Luck, Zeitschr. f. analyt. Chem. 10, 146; ferner C. Schumann, Anleitung zur Untersuchung künstl. Düngemittel etc. S. 47; sowie E. Wolff, Anleitung z. chem. Unters. landw. wichtiger Stoffe, S. 146.

mit weiteren 10 ccm der Säure zu einem dicklichen zarten Brei. Man verdünne dann mit wenig Wasser, lasse etwas absetzen, giesse vorsichtig die Flüssigkeit mit den suspendirten Theilen in den Viertelliterkolben ab, zerreibe die auf dem Boden gebliebenen Pulvertheile nochmals, zuerst für sich, dann mit der Säure, bis in dieser Weise zuletzt alles Pulver aus der Reibschale in den Kolben geschlämmt worden ist. Man spült mit Wasser nach, giesst den Rest der 110 ccm Säure zu, fügt, wenn nöthig, noch so viel Wasser zu, dass das Volumen der Flüssigkeit etwa 200 ccm beträgt und lässt mindestens 4 Stunden unter öfterem Umschwenken des Kolbens stehen. Man füllt dann mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt. 100 ccm des Filtrats werden in ein 200-ccm-Fläschchen gebracht, mit Natronlauge versetzt, bis eine bleibende schwache Trübung entsteht. Durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure macht man die Flüssigkeit wieder klar, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um, versetzt 50 ccm mit 2 bis 3 Tropfen einer gesättigten wässerigen Lösung von Citronensäure (durch welche die Ausfällung des Eisen- und Aluminphosphates verhindert wird), fügt 10 ccm Natriumacetatlösung hinzu und titrirt mit Uranlösung (S. 522). Die verbrauchten Cubikcentimeter geben den Gehalt an Phosphorsäure, oder mit 2,183 multiplicirt, den Gehalt an $Ca_3P_2O_8$ in Procenten an.

b) *Kohlensäure.* In 4 bis 5 g Substanz bestimmt man die Kohlensäure mit Hülfe des Apparats von Scheibler.

c) *Feuchtigkeit.* Etwa 5 g Substanz werden bei 110° im Trockenglässchen bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der procentische Gehalt an Feuchtigkeit berechnet.

d) *Eisen und Aluminium.* Man filtrirt die unter a. 1. hergestellte Lösung durch ein trockenes Filter, bringt 50 ccm des Filtrats in ein 200-ccm-Fläschchen, fügt Natronlauge bis zur bleibenden Trübung hinzu, klärt durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, versetzt mit 25 ccm Natriumacetatlösung, füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter und titrirt in 50 ccm des Filtrats die Phosphorsäure mit Uranlösung. Die verbrauchten Cubikcentimeter Uranlösung subtrahirt man von dem unter a. 1. gefundenen procentischen Phosphorsäuregehalt und nimmt die Differenz als den procentischen Gehalt der Substanz an Eisenoxyd und Aluminiumoxyd (Thonerde) an. Für die Zwecke der Superphosphatfabrikation giebt diese Methode hinreichend genaue Resultate.

IV. **Superphosphate.** a) *In Wasser lösliche Phosphorsäure.* 20 g Substanz übergiesst man in einer Ausgussreibschale mit 50 bis 60 ccm destillirtem Wasser, rührt um, lässt einen Moment absitzen und giesst die Flüssigkeit mit den darin suspendirten Theilen in einen Literkolben. Der Rückstand wird mit neuem Wasser unter Ver-

meidung heftigen Druckes zerrieben, das Wasser nach kurzem Absitzen in den Literkolben abgegossen, der Rückstand nochmals vorsichtig zerrieben und schliesslich alle Substanz in den Literkolben gespült. Der Kolbeninhalt wird bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt, während zwei Stunden öfter umgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. Etwa 25 ccm des Filtrats versetzt man mit circa 5 ccm Natriumacetatlösung; entsteht eine Trübung, so ist die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode, entsteht keine Trübung, so ist sie nach der Uran-Titrirmethode zu bestimmen.

1) Bestimmung nach der Molybdänmethode. 50 ccm des Superphosphatauszuges (25 ccm bei Superphosphaten von mehr als 10 Proc. löslicher Phosphorsäure) werden mit 100 bis 180 ccm Molybdänlösung gefällt und nach S. 521 weiter behandelt. Um den procentischen Phosphorsäuregehalt zu finden, multiplicirt man das Gewicht der $Mg_2P_2O_7$ mit 64, wenn 50 ccm, mit 128, wenn 25 ccm des Superphosphatauszuges ausgefällt wurden.

2) Bestimmung nach der Uran-Titrirmethode. 50 ccm des Superphosphatauszuges werden mit 10 ccm Natriumacetatlösung versetzt und nach S. 522 mit Uranlösung titrirt. Erfordert die erste Titration mehr als 25 ccm Uranlösung, so wendet man beim zweiten und eventuell dritten Versuch nur 25 ccm des Superphosphatauszuges unter Zusatz von 25 ccm Wasser an. Im letzteren Falle geben die verbrauchten Cubikcentimeter Uranlösung direct den Phosphorsäuregehalt in Procenten an; waren dagegen 50 ccm Superphosphatlösung zum Titriren verwendet, so ist die Anzahl der Cubikcentimeter Uranlösung durch 2 zu dividiren, um den procentischen Phosphorsäuregehalt zu finden.

b) *Gesammtphosphorsäure.* Die Summe der löslichen und unlöslichen Phosphorsäure des Superphosphates wird, je nachdem das Superphosphat aus Knochenphosphaten, aus Guanophosphaten oder aus Mineralphosphaten dargestellt ist, nach einer der auf S. 538 u. 539 angegebenen Methoden bestimmt.

c) *Unaufgeschlossene* (in Wasser und Ammoncitrat unlösliche) *Phosphorsäure.* 5 g Superphosphat werden mit Wasser sehr fein gerieben, auf ein kleines Faltenfilter gespült und mit Wasser auf etwa 200 bis 250 ccm Filtrat ausgewaschen. Das abgetropfte Filter mit Inhalt wird in ein Becherglas gebracht, mit 100 ccm Ammoncitrat übergossen, mit einem Glasstabe zerrührt, bei 40° C. unter häufigem Umrühren $^1/_2$ Stunde digerirt. Darauf bringt man den Inhalt des Becherglases auf ein Faltenfilter, wäscht den Rückstand mit verdünntem Ammoncitrat nach, trocknet und verascht ihn, bringt die Asche in ein 200-ccm-Kölbchen, übergiesst sie mit Salzsäure, erhitzt eine halbe Stunde lang, fügt Wasser hinzu, lässt erkalten und füllt bis zur Marke auf; 100 ccm der (nicht filtrirten) Lösung dampft man darauf im Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Salpetersäure auf, spült die

Lösung in ein 100-ccm-Kölbchen, verdünnt bis zur Marke, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter, fällt 50 ccm des Filtrats mit 100 bis 120 ccm Molybdänlösung aus und verfährt weiter nach S. 521. Das Gewicht der $Mg_2P_2O_7$ mit 51,2 multiplicirt, giebt den Gehalt des Superphosphats an unaufgeschlossener Phosphorsäure in Procenten an.

3) Untersuchung der Stickstoffdünger.

I. **Chilisalpeter.** *Stickstoff.* Annähernd 14 g eines geschmolzenen und nach dem Erkalten gepulverten Gemenges aus gleichen Theilen Bikaliumchromat (Kaliumchromat) und Bromkaliumchromat (Kaliumbichromat) (Kreusler) bringt man in einen Platintiegel und wägt. Auf die Oberfläche des Gemenges bringt man darauf ungefähr 2 g des zu prüfenden Salpeters, wägt, trocknet bei 130° C. bis zur Gewichtsconstanz, vermengt den Tiegelinhalt mit Hülfe eines Glasstäbchens und erhitzt bei anfangs gelinder, sehr vorsichtig zu steigernder Temperatur bei schräg aufliegendem Deckel bis zum Schmelzen. Sobald die Masse ruhig fliesst, lässt man im Exsiccator erkalten und wägt. Der Glühverlust wird als N_2O_5 in Rechnung gebracht, ergiebt also mit 0,259 multiplicirt den Stickstoffgehalt der abgewogenen Substanzmenge.

II. **Kaliumsalpeter.** a) *Stickstoff* (wie bei Chilisalpeter).

b) *Kalium.* Man löst 10 g Substanz in Wasser zu 1 l Flüssigkeit, dampft 25 ccm der Lösung unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne, nimmt den Salzrückstand mit etwas Wasser auf, fügt 7 ccm Platinchloridlösung hinzu und behandelt weiter nach S. 535. Das Gewicht des Kaliumplatinchlorids mit 77,2 multiplicirt, giebt den Kaligehalt der Substanz in Procenten an.

III. **Ammonsulfat.** *Stickstoff.* 10 g Substanz werden in Wasser zu $^1/_2$ l gelöst und 10 ccm dieser Lösung im Azotometer (S. 528) zersetzt. Das Gewicht des gefundenen Stickstoffs in Grammen mit 500 multiplicirt, giebt den Stickstoffgehalt der Substanz in Procenten an.

Qualitative Prüfung auf Rhodanammonium: Eine wässerige Lösung der Substanz wird mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung und Salzsäure versetzt, worauf bei Gegenwart von Rhodanammonium eine blutrothe Färbung entsteht.

IV. **Blutmehl und Ledermehl.** a) *Stickstoff.* 0,5 bis 0,7 g Substanz werden unter Vorlage von 20 ccm $^1/_2$-Normalschwefelsäure mit Natronkalk verbrannt (S. 526).

b) *Phosphorsäure.* 5 g Substanz vermischt man mit 20 g eines feingeriebenen Gemenges aus gleichen Gewichtstheilen Kaliumnitrat und Natriumcarbonat, erhitzt die Mischung bei anfangs gelinder, allmälig bis zur Rothgluth gesteigerter Hitze. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegel in ein Becherglas, übergiesst ihn mit etwa 100 ccm Wasser, bedeckt mit einem Uhrglase und lässt von der Seite 80 ccm Salpetersäure zu-

fliessen. Nachdem sich die Schmelze gelöst hat, filtrirt man die Flüssigkeit in eine Porcellanschale, wäscht Tiegel, Becherglas und Filter mit Wasser nach, engt das Filtrat auf etwa 100 ccm ein, fällt mit 100 ccm Molybdänlösung aus und verfährt weiter nach S. 521. (Die ammoniakalische Lösung des Ammonphosphormolybdats lässt man eine halbe Stunde zur Abscheidung etwaiger Kieselsäure im bedeckten Becherglase stehen, filtrirt darauf und fügt Magnesiamixtur hinzu.)

4) Stickstoff- und phosphorsäurehaltige Düngemittel.

I. **Roher Peruguano.** a) *Stickstoff.* 0,5 bis 0,7 g Substanz werden mit Hülfe einer Drahtspirale mit Natronkalk vermengt und unter Vorlage von 20 ccm $^1/_2$-Normalschwefelsäure verbrannt (S. 526). Ist der Peruguano sehr feucht, so verreibt man ihn zuvor mit 2 Theilen eines aus 100 g gebranntem Gyps und circa 3 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure [1]) bestehenden Gemenges, und verwendet 1,5 bis 2,0 g dieses Gemenges für die Stickstoffbestimmung.

b) *Phosphorsäure.* Man kocht, wie auf S. 539 angegeben, 10 g Substanz in einem Halbliterkolben eine viertel Stunde lang mit 100 ccm Wasser und 40 ccm concentrirter Salpetersäure, fügt 10 ccm Salzsäure und 2 g Kaliumchlorat hinzu, kocht noch eine halbe Stunde lang, verdünnt auf 500 ccm, fällt 50 ccm des Filtrats mit 150 ccm Molybdänlösung aus und verfährt weiter nach S. 521. Das Gewicht der $Mg_2P_2O_7$ mit 64 multiplicirt, giebt den Phosphorsäuregehalt der Substanz in Procenten an.

c) *Feuchtigkeit* [2]). Man wägt 1 bis 2 g Substanz in einem kleinen Porcellanschiffchen (Fig. 97) ab und bringt dasselbe in die Mitte der Röhre *mn* (Fig. 98 a. f. S.), welche in der aus der Figur ersichtlichen Weise von dem Wasserbade *a* umschlossen und an beiden Seiten mit demselben verlöthet ist. Bei *m* verschliesst man die Röhre mit dem vorn offenen und mit Bimssteinstückchen, welche mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind, angefüllten Rohre, legt bei *n* den mit 20 ccm Halbnormalschwefelsäure gefüllten Kugelapparat an und ver-

Fig. 97.

[1]) Beim Vermengen des sehr feuchten Peruguano mit gebranntem Gyps entweicht eine erhebliche Menge von Ammoniak, die Anwendung von „saurem" Gyps ist daher durchaus nothwendig.

[2]) Beim Trocknen verliert der Peruguano ausser seinem Feuchtigkeitsgehalt zugleich auch den in Form von flüchtigen Ammonverbindungen vorhandenen Stickstoff, weshalb es nothwendig ist, die Menge des letzteren zu bestimmen, um aus dem gesammten Gewichtsverlust, den der Peruguano beim Trocknen erleidet, den wirklichen Feuchtigkeitsgehalt berechnen zu können.

bindet die Spitze desselben bei *d* mit einem Aspirator, mit Hülfe dessen man einen langsamen Strom Luft durch den Apparat saugt.

Nach Verlauf einer Stunde ist das Trocknen beendet, man erfährt durch Wägen des im Exsiccator erkalteten Schiffchens den entstandenen Gewichtsverlust der Substanz. Der Inhalt des Kugelapparats wird in

Fig. 98.

eine Porcellanschale gespült, durch Titration mit $^1/_4$ Normalnatron das aus dem Guano entwichene Ammoniak gefunden, letzteres von dem gesammten Gewichtsverlust abgezogen und der Rest als Feuchtigkeit in Rechnung gebracht.

d) *Asche.* 5 *g* Substanz werden im Platintiegel bei möglichst gelinder Hitze verascht und die Asche gewogen.

II. **Aufgeschlossener Peruguano.** a) *Stickstoff.* Wird wie im rohen Peruguano bestimmt (S. 543).

b) *Lösliche Phosphorsäure.* Wird wie im Superphosphat bestimmt (S. 540).

c) *Gesammt-Phosphorsäure.* Wird wie im rohen Peruguano bestimmt (S. 543).

III. **Knochenmehl.** a) *Phosphorsäure.* 5 *g* Substanz werden im Platintiegel anfangs gelinde erhitzt, darauf im schräg gelegten Tiegel unter Luftzutritt schwach geglüht, bis der Rückstand weiss gebrannt ist. Letzteren bringt man in einen Halbliterkolben, fügt circa 15 ccm Salpetersäure und etwas Wasser hinzu, kocht etwa 10 Minuten, verdünnt mit ungefähr 200 ccm Wasser, setzt Natronlauge bis zu bleibender schwacher Trübung hinzu, klärt wieder durch einige Tropfen Salpetersäure, füllt bis zur Marke auf und verwendet 50 ccm zur Titration. Die verbrauchten Cubikcentimeter Uranlösung geben den Phosphorsäuregehalt des Knochenmehls in Procenten an. Sollte auf Zusatz von Natriumacetat

eine Trübung entstehen, so fällt man 50 ccm der Lösung mit 120 bis 140 ccm Molybdänlösung und verfährt weiter nach S. 521.

b) *Stickstoff.* 1 g Substanz wird unter Vorlage von 20 ccm Halbnormalschwefelsäure mit Natronkalk verbrannt (S. 526).

c) *Feuchtigkeit.* 4 bis 5 g werden bei 110° C. im Trockengläschen getrocknet und aus der Gewichtsabnahme der procentische Feuchtigkeitsgehalt berechnet.

d) *Grad der Feinheit.* Für die Werthbestimmung des Knochenmehls ist auch der Grad der Feinheit von Wichtigkeit. Um diesen in Zahlen auszudrücken, schüttelt man 50 bis 100 g des zu prüfenden Knochenmehls durch Siebe, als welche man sich nach Stohmann's Vorschlag passend der drei feinsten Siebe bedient, welche vom Mechanikus Hugershoff in Leipzig geliefert werden. Nro. I. der Siebe hat auf einem Quadratcentimeter 1089 Maschen; Nro. II. 484 Maschen; Nro. III. 256 Maschen; auf einen Quadratmillimeter kommen demnach bei I. 11 Maschen, II. 5 Maschen, III. $2^1/_2$ Maschen. Der auf dem Siebe III. zurückbleibende Rest wird als Nr. IV. bezeichnet.

IV. **Aufgeschlossenes Knochenmehl.** a) *Lösliche Phosphorsäure.* Wird wie in den Superphosphaten bestimmt (S. 540).

b) *Gesammt-Phosphorsäure.* 10 g Substanz werden in einem Halbliterkolben mit etwa 100 ccm Wasser und 40 ccm Salpetersäure unter portionsweisem Hinzufügen von 2 bis 3 g Kaliumchlorat und 10 ccm Salzsäure eine Stunde lang zum Sieden erhitzt, indem man das an den Wandungen des Kolbens Haftende von Zeit zu Zeit durch Schwenken des Kolbens abspült. Man verdünnt darauf mit Wasser, füllt nach dem Abkühlen zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt. In 50 ccm des Filtrats wird die Phosphorsäure nach S. 522 mit Uranlösung titrirt.

Die verbrauchten Cubikcentimeter Uranlösung mit 2 dividirt geben den Phosphorsäuregehalt in Procenten an.

c) *Stickstoff.* Wird wie im unaufgeschlossenen Knochenmehl (S. 545) bestimmt.

V. **Hornmehl, Fischmehl, Fleischmehl.** a) *Stickstoff.* Annähernd 0,7 g Substanz werden unter Vorlage von 20 ccm Halbnormalschwefelsäure mit Natronkalk verbrannt (S. 526).

b) *Phosphorsäure.* 5 g Substanz werden mit 16 bis 20 g eines feingeriebenen Gemenges von gleichen Theilen Kaliumnitrat und Natriumcarbonat gemischt und bei niedriger, dann höherer Temperatur, zuletzt bei Rothgluth bis zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegel in ein Becherglas, übergiesst ihn mit etwa 200 ccm Wasser, bedeckt mit einem Uhrglas und lässt von der Seite 60 bis 70 ccm

Salpetersäure zufliessen. Nachdem sich die Schmelze gelöst hat, spült man die Flüssigkeit in einen Halbliterkolben, setzt Natronlauge hinzu, bis eine bleibende schwache Trübung entsteht, die man durch einige Tropfen Salpetersäure wieder verschwinden macht, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter und bestimmt in 50 ccm des Filtrats die Phosphorsäure durch Uranlösung nach S. 522. Die verbrauchten Cubikcentimeter Uranlösung geben direct die Phosphorsäureprocente der Substanz an.

Entsteht auf Zusatz von Natriumacetat eine Trübung, so ist die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (S. 521) zu bestimmen.

5) Untersuchung der Kaliumsalze.

a) *Kali.* Die feingeriebene Substanz bringt man in einen Literkolben, giesst etwa 400 ccm Wasser darauf, erhitzt zum Sieden und fügt tropfenweise Bariumchloridlösung hinzu, so lange noch ein Niederschlag dadurch hervorgebracht wird. Das Barytsulfat setzt sich fast augenblicklich ab, so dass man leicht einen erheblichen Ueberschuss von Bariumchlorid vermeiden kann. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, füllt man bis zur Marke auf, schüttelt um, filtrirt durch ein trocknes Filter, dampft einen abgemessenen Theil des Filtrats mit Platinchlorid zur Trockne und behandelt weiter nach S. 535. Je nach dem verschiedenen Gehalt der in den Handel kommenden Düngesalze sind dabei die folgenden Verhältnisse zu empfehlen.

1) Kaliumsalze mit weniger als 20 Proc. Kali (roher und präparirter Kainit, Carnallit, rohes schwefelsaures Kali, roher schwefelsaurer Kalimagnesiadünger). 20 g Substanz auf 1 l Lösung; 50 ccm Filtrat mit 30 ccm Platinlösung abgedampft; Kaliumplatinchlorid mit 19,3 multiplicirt, giebt den procentischen Kaligehalt an.

2) Kaliumsalze mit 20 bis 30 Proc. Kali (krystallisirte schwefelsaure Kalimagnesia, concentrirter Kalidünger). 20 g Substanz auf 1 l Lösung; 25 ccm Filtrat mit 15 ccm Platinlösung abgedampft; Kaliumplatinchlorid mit 38,6 multiplicirt, giebt den procentischen Kaligehalt an.

3) Kaliumsalze mit 30 bis 40 Proc. Kali (dreifach und vierfach concentrirter Kalidünger, schwefelsaures Kali). 15 g Substanz auf 1 l Lösung; 20 ccm Filtrat mit 10 ccm Platinlösung abgedampft; Kaliumplatinchlorid mit 64,33 multiplicirt, giebt den procentischen Kaligehalt an.

4) Kaliumsalze mit mehr als 40 Proc. Kali (fünffach concentrirtes Kalisalz, Chlorkalium, reines schwefelsaures Kalium). 10 g Substanz auf 1 l Lösung; 25 ccm Filtrat mit 10 ccm Platinlösung abgedampft; Kaliumplatinchlorid mit 77,2 multiplicirt, giebt den procentischen Kaligehalt an.

b) *Chlor.* 10 g Substanz bringt man in einen Halbliterkolben, übergiesst mit etwa 200 ccm destillirtem Wasser, löst unter Erhitzen, lässt erkalten, füllt bis zur Marke auf, filtrirt und bestimmt in 25 ccm des Filtrats das Chlor durch Titration.

c) *Wasser.* 4 bis 5 g Substanz werden in einem bedeckten Platintiegel bis zu kaum sichtbarem Glühen erhitzt und aus dem Gewichtsverlust der procentische Wassergehalt berechnet.

d) *Unlösliches.* 10 g Substanz werden in einer Porcellanschale mit etwa 100 ccm Wasser übergossen, bis zum Sieden erhitzt und die Lösung durch ein kleines Filter filtrirt. Der Rückstand wird nochmals mit 100 ccm Wasser bei Siedetemperatur behandelt, darauf auf das Filter gebracht, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

6) Untersuchungen der Düngermischungen.

(Ammoniak-Superphosphate, Kali-Superphosphate, Kali-Ammoniak-Superphosphate, Salpeter-Superphosphate.)

a) *Lösliche Phosphorsäure und Gesammt-Phosphorsäure.* Wie in den Superphosphaten zu bestimmen (S. 540).

b) *Kali.* Man bringt 40 g Substanz in eine Porcellanschale, übergiesst sie mit etwa 150 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden, giesst nach einigem Stehen die Flüssigkeit in einen Literkolben ab, erhitzt den Rückstand nochmals mit etwa 150 ccm Wasser und spült darauf das Ganze in den Literkolben. Nach dem Abkühlen wird bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und durch ein trocknes Faltenfilter filtrirt. 100 ccm des Filtrats bringt man in ein 200-ccm-Fläschchen, erhitzt zum Sieden, versetzt mit Bariumchlorid, so lange Niederschlag erfolgt, fügt darauf Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaction hinzu, lässt erkalten, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter. 100 ccm des Filtrats bringt man in ein 200-ccm-Fläschchen, erhitzt zum Sieden, fällt mit Ammoncarbonat, lässt erkalten, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter. 100 ccm des Filtrats dampft man in einer tarirten Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt den Rückstand unter Vermeidung zu hoher Temperatur bis zur vollständigen Verflüchtigung der Ammonsalze, wägt die erkaltete Schale auf einer Tarirwage, nimmt den Salzrückstand mit etwas Wasser auf, filtrirt durch ein kleines Filter in eine Porcellanschale, wäscht sorgfältig mit Wasser nach, fügt dem Filtrat auf je 0,1 g Salzrückstand $3^1/_2$ ccm Platinlösung hinzu, dampft im Wasserbade zur Trockne und behandelt weiter nach S. 535. Das Kaliumplatinchlorid mit 19,3 multiplicirt, giebt den procentischen Kaligehalt der Substanz an.

c) *Stickstoff.* 1) Ist der Stickstoff ausschliesslich in Form von Ammonsalz vorhanden, so übergiesst man 20 g Substanz in einem Halbliterkolben mit etwa 400 ccm Wasser, lässt etwa eine halbe Stunde unter öfterem Umschütteln stehen, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um und bringt 10 ccm in das Azotometer (S. 528).

Das Gewicht des erhaltenen Stickstoffs in Grammen multiplicirt mit 250, giebt den Stickstoffgehalt der Substanz in Procenten an.

2) Ist auch Stickstoff in Form von organischer Substanz vorhanden, so werden 0,7 bis 1,0 g mit Natronkalk verbrannt (S. 526).

3) Findet sich der Stickstoff ganz oder zum Theil in Form von Salpetersäure vor, so werden 0,7 bis 1,0 g nach der Methode von Dumas (S. 524) behandelt.

7) Untersuchung des Latrinendüngers (Poudrette).

a) *Stickstoff.* 0,5 bis 0,7 g Substanz werden mit Natronkalk vermengt und unter Vorlage von 20 ccm Halbnormal-Schwefelsäure verbrannt (S. 524).

b) *Phosphorsäure und Asche.* 20 g Substanz werden in einer Platinschale eingeäschert. Die (eventuell gewogene) Asche bringt man in einen Viertelliterkolben, löst sie in circa 20 ccm Salzsäure und etwas Wasser unter Erhitzen, füllt bis zur Marke auf, filtrirt, fällt 50 ccm des Filtrats mit 150 ccm Molybdänlösung und verfährt weiter nach S. 521.

c) *Kali.* 100 ccm der unter b. erhaltenen Lösung bringt man in ein 200-ccm-Fläschchen, stumpft den grössten Theil der freien Säure durch Ammoniakflüssigkeit ab, erhitzt zum Sieden, fällt mit Bariumchlorid, fügt Barytwasser bis zu deutlich alkalischer Reaction hinzu, erhitzt nochmals, lässt erkalten, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter. 100 ccm des Filtrates bringt man in ein 200-ccm-Fläschchen, erhitzt zum Sieden, fällt mit Ammoncarbonat, lässt erkalten, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter. 100 ccm des Filtrates werden jetzt in einer tarirten Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand wird bis zur Entfernung aller Ammonsalze erhitzt, darauf annähernd gewogen, in etwas Wasser gelöst und durch ein kleines Filter in eine Porcellanschale filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit so viel Platinlösung, dass auf 0,1 g Chlormetall 3,5 ccm Platinlösung kommen, und verfährt weiter nach S. 535.

8) Anhang.

Factoren zur Berechnung der gesuchten Substanz aus der gefundenen.

Gesucht	Gefunden	Factor
Ammoniak: NH_3	Ammonchlorid: NH_4Cl	0,318
Ammoniak: $2(NH_3)$	Schwefelsäure (-Anhydrid): SO_3	0,425
Ammoniak: NH_3	Stickstoff: N	1,214
Calciumcarbonat: $CaCO_3$	Kohlensäure (-Anhydrid): CO_2	2,273
Calciumoxyd: CaO	Kohlensäure (-Anhydrid): CO_2	1,273
Calciumoxyd: CaO	Calciumcarbonat: $CaCO_3$	0,560
Calciumphosphat: $Ca_3P_2O_8$	Phosphorsäure: P_2O_5	2,183
Calciumphosphat: $Ca_3P_2O_8$	Magnesiumpyrophosphat: $Mg_2P_2O_7$	1,396
Calciumsulfat: $CaSO_4$	Bariumsulfat: $BaSO_4$	0,583
Kaliumchlorid: 2 KCl	Kaliumplatinchlorid: $(KCl)_2$, $PtCl_4$	0,305
Kaliumoxyd: K_2O	Kaliumchlorid: 2 (KCl)	0,632
Kaliumoxyd: K_2O	Kaliumplatinchlorid: $(KCl)_2$, $PtCl_4$	0,193
Kaliumsulfat: K_2SO_4	Kaliumplatinchlorid: $(KCl)_2$, $PtCl_4$	0,356
Magnesiumcarbonat: $MgCO_3$	Kohlensäure (-Anhydrid): CO_2	1,909
Magnesiumcarbonat: $MgCO_3$	Magnesiumpyrophosphat: $Mg_2P_2O_7$	0,757
Magnesiumoxyd: 2 MgO	Magnesiumpyrophosphat: $Mg_2P_2O_7$	0,360
Natriumchlorid: NaCl	Chlor: Cl	1,649
Phosphorsäure (-Anhydrid): P_2O_5	Magnesiumpyrophosphat: $Mg_2P_2O_7$	0,640
Phosphorsäure (-Anhydrid): P_2O_5	Tricalciumphosphat: $Ca_3P_2O_8$	0,458
Phosphorsäure (-Anhydrid): P_2O_5	Ferridphosphat: $2(FePO_4)$	0,470
Phosphorsäure (-Anhydrid): P_2O_5	Natriumpyrophosphat: $Na_4P_2O_7$	0,534
Salpetersäure (-Anhydrid): N_2O_5	Ammoniak: $2(NH_3)$	3,176
Salpetersäure (-Anhydrid): N_2O_5	Stickstoff: 2 N	3,857
Schwefelsäure (-Anhydrid): SO_3	Bariumsulfat: $BaSO_4$	0,343
Stickstoff: N	Ammoniak: NH_3	0,823
Stickstoff: 2 N	Schwefelsäure (-Anhydrid): SO_3	0,350
Stickstoff: 2 N	Salpetersäure (-Anhydrid): N_2O_5	0,259

X.

Explosiv- und Zündstoffe.

1) Schiesspulver.

Rohstoff. Der Salpeter und der Schwefel werden fast ohne Ausnahme im raffinirten Zustande von anderen Fabriken bezogen, die Holzkohle wird dagegen meist in den Pulverfabriken selbst dargestellt.

Salpeter. *Uebersicht*[1]). Die Prüfung des Salpeters erstreckt sich meist nur auf die Bestimmung seines Gehaltes an Feuchtigkeit, Chlor und Natriumnitrat. Wenn die Krystalle wie gewöhnlich klein sind und nicht aneinander kleben, kann der Feuchtigkeitsgehalt nicht mehr als 0,5 bis 1,0 Proc. betragen.

Wassergehalt. Die Ermittelung desselben erfolgt durch Abwägen einer Probe von 1 bis 2 g in einem Platin- oder Porcellantiegel, vorsichtiges Erhitzen bis zum anfangenden Schmelzen und Wägen.

Chlor. Zur Prüfung auf dieses genügt meist eine qualitative Probe mit Silbernitrat. Manche Pulverfabriken verlangen, dass die Salpeterlösung dabei kaum eine Trübung zeigen darf. Man löst 10 g des zu prüfenden Salpeters durch Umrühren in einem Spitzglase in 40 ccm destillirtem Wasser, filtrirt und versetzt 20 ccm des Filtrats mit 5 Tropfen einer Silbernitratlösung von 1,1 specifischem Gewicht. Nach der österreichischen Artillerievorschrift werden im doppelt raffinirten Salpeter nur $^1/_{20000}$, im einfach raffinirten nur $^1/_{3000}$ Chlor geduldet. Zu diesem Ende bereitet man sich vorher eine Lösung von 0,0125 und eine zweite von 0,085 g Natriumchlorid im Liter, die in gleicher Menge abgemessen und mit Silberlösung versetzt als Vergleichsnormen für die Trübung dienen. Nur wenn es zweifelhaft ist, ob der Salpeter genügend frei von Chlor, ver-

---

[1]) Vgl. S. 455.

wendet man das Mohr'sche Verfahren der Chlorbestimmung (Titriren mit Silberlösung mit Bikaliumpyrochromat als Indicator), doch wird ein Salpeter, bei dem dies nöthig ist, meist von vornherein verworfen.

Natriumnitrat. Zur Untersuchung auf dieses prüft man die Mutterlauge von 20 g heiss gelöstem und beim Erkalten herauskrystallisirtem Salpeter auf dem Platindraht in der Spiritusflamme. Dieselbe darf nicht gelb gefärbt werden.

Vollständige Analyse des raffinirten Salpeters. Zu einer solchen werden mindestens 100 g auf einmal in Arbeit genommen und der Gehalt an Feuchtigkeit, Unlöslichem, Chlor, Schwefelsäure (fehlt meistens), Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium bestimmt. Die Feuchtigkeit wird wie oben, das Unlösliche durch Auflösen und Filtriren auf einem kleinen, bei 100 bis 120° C. getrockneten Filter bestimmt. Aus dem Filtrate fällt man das Chlor als Silberchlorid, lässt dieses 12 Stunden zum Absetzen stehen, filtrirt es ab und wägt es, oder man führt für die Wägung das Silberchlorid in metallisches Silber über, indem man es entweder im Wasserstoffstrome in einem Rose'schen Tiegel glüht, oder auch das Filter in ein dünnes Blech von reinem Blei einschlägt und das Blei in einer Gasmuffel oder mittelst des Löthrohres bis zum Zurückbleiben eines reinen Silberkornes abtreibt. Schwefelsäure wird, wenn überhaupt vorhanden, aus schwach salzsaurer Lösung durch wenige Tropfen Bariumchlorid gefällt. Um die Spuren von Calcium-, Magnesium- und Natriumsalzen zu concentriren, werden 100 g Salpeter und (zur Umsetzung des Natriumnitrats) 1,5 g Kaliumchlorid in 100 ccm kochendem Wasser gelöst und mit 500 ccm Alkohol von 96 Proc. gemischt. Der entstehende Niederschlag von Kaliumnitrat wird abfiltrirt und mit starkem Alkohol ausgewaschen, das Filtrat abdestillirt und zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig heissem Wasser gelöst, von Neuem mit Alkohol gemischt und dieselbe Operation noch einmal durchgeführt. In dem gebliebenen Rest wird das Calcium durch Ammoniumoxalat, das Magnesium durch wenig Ammoniumphosphat gefällt, die Phosphorsäure aus dem Filtrat durch Eisenchlorid und Ammoncarbonat entfernt, das Filtrat zur Trockne gebracht, geglüht, um Ammonsalze zu verjagen, endlich Kalium durch Platinchlorid gefällt, das Filtrat davon zur Trockne gebracht, im Wasserstoffstrome geglüht und durch Auswaschen und Eintrocknen des Filtrats das Natriumchlorid erhalten.

Schwefel. *Uebersicht.* Der Schwefel, im raffinirten Zustande meist als Block-, seltener als Stangenschwefel bezogen, ist bei genügender Sorgfalt der Darstellung in der Regel chemisch rein. In Oesterreich wird nur $^1/_8$ Proc. Verdampfungsrückstand geduldet. Arsen wäre bei der Analyse nur dann zu berücksichtigen, wenn der Rohschwefel aus Kiesen stammte; fast ausnahmslos aber wendet man zur Raffination sici-

lianischen Rohschwefel an. Beim Pulverisiren in Trommeln mit eisernen Kugeln kann er kleine Mengen Eisen aufnehmen.

Arsen. Bei Gegenwart desselben fällt aus dem Auszuge des Schwefels mit Ammonsulfid bei Zusatz von Schwefelsäure gelbes Arsensulfid nieder.

Eisen. Dieses bleibt beim Verbrennen des Schwefels als Eisenoxyd zurück.

Holzkohle. *Uebersicht.* Die Kohle wechselt in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften am meisten. Da sie indessen fast immer von den Pulverfabriken selbst dargestellt wird, welche das Rohmaterial, leichtes Holz, dazu auswählen und die Temperatur der Verkohlung je nach dem Bedürfnisse regeln, so wird sie nur in Ausnahmefällen einer genauen Untersuchung unterworfen. Höchstens wird am Tage der Verkohlung eine Bestimmung der Trockensubstanz des Holzes vorgenommen und die Verkohlung so geführt, dass 29 bis 31 Proc. der gefundenen Trockensubstanz an Kohle erhalten werden.

Die bekanntlich für rascher verbrennendes, kräftiger wirkendes Pulver verwandte Rothkohle muss auf dem Bruche eine bräunliche Farbe, etwa wie verschossener schwarzer Sammet zeigen, mit schwach leuchtender Flamme brennen und sich in kochender Kalilauge mit brauner Farbe zum Theil lösen.

Die gewöhnlich für Kriegs-Kanonen- und Sprengpulver benutzte Schwarzkohle weicht von der gewöhnlichen Meilerkohle im Aussehen und Verhalten kaum ab. Wenn man mit der Kohle auf einem rauhen Brett zu schreiben versucht, so schreibt zu wenig gebrannte hart, zu stark gebrannte schmierig; letztere ist auch leicht zu zerbröckeln.

Kohlenstoff und Wasserstoff. Alle diese Kohlen enthalten neben dem Kohlenstoff noch bedeutende Mengen Sauerstoff und Wasserstoff. Diese können nur durch die gewöhnliche Elementaranalyse [1]) bestimmt werden, auf deren Ausführung die Pulverfabriken indessen selten eingerichtet sind.

Als Ersatz der Elementaranalyse ist die Berthier'sche Methode der Brennwerthbestimmung zu empfehlen.

Sonstige Bestandtheile. Zur Feuchtigkeitsbestimmung wird die Kohle im Platintiegel bei 100° getrocknet, zur Ermittelung der flüchtigen Bestandtheile darauf im bedeckten Tiegel so lange geglüht, bis die ausgetriebenen Gase aufhören zu brennen, endlich der Kohlenrückstand, um die Asche zu finden, bei offenem Tiegel verbrannt. Die Asche darf beim Lösen in verdünnter Salzsäure keine (durch Zufall

[1]) Vgl. S. 26 ff.

beigemengte) Sandkörner hinterlassen, weil diese beim Mischen Gefahr bringen würden.

Entzündungstemperatur der Holzkohle. Diese wird bestimmt, indem man eine Probe der gepulverten Kohle auf einem Metallstabe durch allmäliges Erhitzen des einen Endes desselben zur Entzündung bringt. Zur Ermittelung der Temperatur trägt dieser Stab in eingebohrten, mit Quecksilber gefüllten Löchern Thermometer, aus deren Angaben man nach den Gesetzen der Wärmeleitung die Temperaturen auch der über die Thermometer hinaus liegenden, der höher erhitzten Stellen berechnen kann.

Betrieb s. Erzeugniss.

Erzeugniss. Uebersicht. Die Prüfung des Pulvers ist zunächst eine analytische (Feuchtigkeits-, Salpeter-, Schwefel-, Kohlengehalt), dann eine physikalische (Zertheilung, Mischung, Dichte), weiter ermittelt man Menge und Zusammensetzung der Explosionsproducte, endlich die Leistungsfähigkeit des Pulvers (calorimetrische Versuche, Pulverproben, Brisanz, chronoskopische Proben).

Die artilleristische Abnahmeprüfung beim Pulver hat sich zu erstrecken a) auf eine Betrachtung mit der Loupe, wobei sich das Pulver frei von Kanten, Spitzen und Staub zeigen muss, b) auf eine Vergleichung der Farbe und der Politur mit Proben von Normalpulver, c) auf die Prüfung der Korngrösse durch Sortirsiebe, d) auf den Feuchtigkeitsgehalt, e) auf die relative und cubische Dichte, wobei eine Durchschnittwägung von 1,5 hl das Gewicht des Liters zwischen 930 bis 1015 g ergeben muss, f) endlich auf die ballistische Wirkung z. B. mittelst des Boulengé'schen Chronographen, mittelst der Uchatius'schen oder der Wagner'schen Pulverprobe (s. unten) u. s. w.

Analytische Untersuchung des Pulvers. *Uebersicht.* Das Pulver zeigt nur ausnahmsweise wesentliche Abweichungen von der Zusammensetzung: 75 Proc. Kaliumnitrat, 10 bis 12 Proc. Schwefel, 13 bis 14 Proc. Kohle und 1 Proc. Feuchtigkeit. Man benutzt meist folgende Methoden:

Feuchtigkeit. Die Bestimmung derselben erfolgt durch vorsichtiges Trocknen bei 50 bis 60° C., besser noch über Schwefelsäure im Vacuum. Bei höherer Temperatur könnten sich Spuren von Schwefel verflüchtigen. (Der eigenthümliche Geruch in den Pulvertrockenstuben scheint von verflüchtigtem Schwefel herzurühren.) Das zerriebene Pulver wird, auf Uhrgläsern ausgebreitet, so lange getrocknet, bis drei in Zwischenräumen von je zwölf Stunden vorgenommene Wägungen nicht mehr differiren.

Salpeter. a. Erstes Verfahren. Man bringt 2 bis 3 g zerriebenes Pulver auf ein vorher trocken gewogenes, mit kochendem Wasser

angefeuchtetes Filter und wäscht mit kleinen Mengen heissen Wassers aus. Statt des gewogenen Filters nimmt man auch zwei ineinander gesetzte Filter von gleichem Gewichte, von denen das äussere beim Wägen des Rückstandes als Gegengewicht dient. Die ersten 20 bis 30 ccm Lösung werden gleich in einer gewogenen Platinschale aufgefangen und darin mit einer sehr kleinen Flamme oder auf dem Wasserbade abgedampft. Das folgende, dünnere Waschwasser wird in einem schief gestellten Kolben eingekocht und schliesslich ebenfalls in die Platinschale gegossen. Das Auswaschen wird bis zum Verschwinden jeden Rückstandes beim Erhitzen einer Probe auf dem Platinspatel fortgesetzt, das Eindampfen zuletzt im Wasser- oder Luftbade vollendet, der Rückstand bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt und gewogen. Der Rückstand auf dem Filter, Schwefel und Kohle, wird ebenfalls bei höchstens 80° C. getrocknet und gewogen.

b. Verfahren von Uchatius. (Eine sehr rasche aräometrische Methode.) 20 g Pulver, 50 g feines Bleischrot und 200 g Wasser werden in einer gut verschliessbaren Flasche 8 bis 10 Minuten lang geschüttelt, die entstandene Salpeterlösung wird durch ein trockenes Sternfilter filtrirt, 172 g = $^4/_5$ des Filtrats wägt man ab und kühlt auf die Normaltemperatur von 17,5° C. ab. Bei normalem Salpetergehalte (75 Proc.) muss das Filtrat dann dasselbe specifische Gewicht, wie eine Lösung von 7,5 g Salpeter in 100 g Wasser zeigen. Uchatius ermittelt dieses durch Einbringen eines hohlen Glasschwimmers, der in dieser Normallösung eben noch zur Oberfläche steigt oder besser in jeder Lage in der Flüssigkeit verharrt. Der Schwimmer ist mit Quecksilber belastet und durch Abschleifen eines massiven Glasstabes am unteren Ende auf das richtige specifische Gewicht gebracht. Sinkt der Schwimmer unter, ist also weniger Salpeter im Pulver, so setzt man concentrirte, im umgekehrten Falle dünne Salpeterlösung von solcher Concentration zu, dass ein bestimmtes Volumen der Lösungen einem Minder- resp. Mehrgehalte des Pulvers an 1 Proc. Salpeter entspricht.

Bequemer noch als der Schwimmer von Uchatius wäre ein Stiel-Aräometer, dessen Scalentheile den specifischen Gewichten von Salpeterlösungen von 7,0 bis 8 Proc. entsprächen. Sein Stand gäbe dann sofort ohne Rechnung den Procentgehalt des Pulvers an Salpeter an.

Schwefel. a. Die Methode von Luck, bei welcher man den Schwefel aus 5 bis 10 g getrocknetem, nicht zerriebenem Pulver durch mehrmaliges Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff in fester Form oder als Gewichtsverlust bestimmt, leidet an dem Uebelstande, dass ein freilich äusserst kleiner Antheil, wahrscheinlich als amorpher Schwefel, in dem Rückstande von Kohle und Salpeter zurückbleibt und für sich durch Ueberführung in Schwefelsäure bestimmt werden muss. Man bringt dabei das Pulver in ein ausgezogenes, in der Spitze mit Glaswolle verschlossenes Röhrchen, steckt dieses auf einen gewogenen Kolben mit

seitlichem Abführungsrohr, der auf einem Wasserbade steht, und giesst den abdestillirten Schwefelkohlenstoff immer wieder auf das Pulver zurück, bis letzteres vom Schwefel befreit ist.

b. Bestimmung des gesammten Schwefels als Schwefelsäure [1]). Die Oxydation des Schwefels kann einmal erfolgen durch Kochen von 2 bis 3 g Pulver mit Königswasser, bis Alles, auch die Kohle, klar gelöst ist, Abdampfen mit Salzsäureüberschuss, um alle Salpetersäure zu beseitigen, Verdünnen und Fällen mit Bariumchlorid; dann nach Cloez und Guignet, indem man 1 g des Pulvers mit einer Lösung von reinem krystallisirtem schwefelsäurefreiem Kaliumpermanganat kocht, bis Alles oxydirt ist und die rothe Farbe der Flüssigkeit nicht mehr verschwindet. Man löst das ausgeschiedene Mangansuperoxyd durch Salzsäure, erhitzt bis das freie Chlor ausgetrieben ist, und fällt mit Bariumchlorid.

Statt der älteren Methode von Gay-Lussac, wobei das Pulver mit 1 Thl. Soda und Salpeter und 6 Thln. geschmolzenem Natriumchlorid gemischt, in einen glühenden Tiegel eingetragen und verpufft wird, empfehle ich folgenden sehr genauen und bequemen Weg: 1 g Pulver wird in einer Silberschale mit einer concentrirten Lösung von 3 g Aetznatron (das, um es vollkommen schwefelfrei zu erhalten, am besten aus Natrium dargestellt wird) gemischt, zur Trockne abgedampft, geschmolzen und nun so lange mit reinem Kaliumnitrat versetzt, bis die Masse rein weiss geworden ist. Die Lösung wird angesäuert und mit Bariumchlorid gefällt, natürlich unter den Vorsichtsmaassregeln, welche die Anwesenheit der Salpetersäure bedingt.

Endlich kann man auch den nach dem Auslaugen des Salpeters bleibenden Rückstand in einem Schiffchen, im Glasrohre und im Sauerstoffstrome verbrennen. Die ausgezogene Spitze des Glasrohres ist in ein U-Rohr mit Kugeln eingeschoben, das bromhaltige Salzsäure enthält. Der Schwefel verbrennt zu schwefliger und Schwefelsäure; er findet sich in letzterer Form im U-Rohre angesammelt. Nach dem Verdampfen der überschüssigen Salzsäure, des Broms etc. wird mit Bariumchlorid gefällt.

Kohle. Dieselbe wird nach dem Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff und Wasser als Rückstand bestimmt. Es ist zweckmässig, sie schliesslich einer Elementaranalyse zu unterwerfen. Geschieht dabei die Verbrennung mittelst Sauerstoff im Schiffchen, so wird dadurch gleichzeitig der Aschengehalt bestimmt. Diese Asche enthält auch die von den Pulverisirapparaten stammenden Spuren von Eisen, Kupfer, Zinn und Zink [2]), sowie den Aschengehalt des zum Poliren des Pulvers angewendeten Graphits. Sein Kohlenstoffgehalt wird natürlich bei der Kohlenbestimmung

---

[1]) Vgl. S. 410 ff.

[2]) In einer mir bekannten Pulverfabrik kleinerer Art verloren die zum Pulverisiren benutzten Bronze- und Zinkkugeln in einem Jahre über 10 Centner an Gewicht. Dieser Verlust muss sich in der Pulverkohlenasche wieder finden.

mit in Rechnung kommen. Die Menge des angewandten Graphits ist indessen gering, wohl kaum mehr als 0,25 Proc. des Pulvers.

Physikalische Untersuchung des Pulvers. *Prüfung auf Zertheilung und Mischung.* Zur Aufklärung über diese Punkte, von denen die Gleichmässigkeit und Intensität der Wirkung abhängig ist, empfiehlt Chabrier folgendes Experiment. Glattes weisses Cartonpapier wird mit Jodstärkekleister überzogen (oder nach Auftragen einer Kleisterschicht Joddämpfen ausgesetzt) und auf einer ebenen Glasplatte ausgebreitet oder noch besser aufgespannt. Man bildet darauf aus dem zu prüfenden Pulver einen ringförmigen Streifen von etwa 7,5 cm innerem Durchmesser und 1,2 cm Breite, wobei man darauf achtet, dass die Körner wohl dicht neben einander, aber nicht über einander zu liegen kommen. Beim Verbrennen hinterlässt dann das Pulver eine Spur, die aus einer Anzahl dicht an einander gedrängter Punkte besteht, welche um so kleiner und flacher erscheinen, je feiner gepulvert und inniger gemengt die Pulverbestandtheile waren. Um jedes dieser Pünktchen bildet sich beim Liegen an der Luft ein farbloser Kreis (durch Reduction des Jods mittelst des entstandenen Kaliumsulfids etc.), der um so reiner und netter gezogen ist, je vollkommener die mechanische Bearbeitung des Pulvers war. Bei unvollkommener Mischung werden grössere Kaliumcarbonatkügelchen gebildet und fortgeschleudert, wobei indessen auch die gröbere Körnung des Pulvers von Einfluss ist. Bei Schwefelüberschuss umgiebt ein gelber Hof den farblosen Kreis. Bei überschüssigem Salpeter finden wir an der Oberfläche geschwärzte Kügelchen von unzersetztem Salpeter.

Die „flashing proof" der englischen Fabriken, wobei man auf einer glatten Metallplatte ein Häufchen Pulver entzündet, liefert nur einem speciell geübten Auge den nöthigen Anhalt zur Beurtheilung dieser Verhältnisse. Je weniger Rückstand bleibt, desto besser war die Mischung, desto passender waren die Mischungsverhältnisse.

Dichte. Die Pulvertechniker unterscheiden beim Pulver drei verschiedene Dichten: 1) die absolute, 2) die relative, 3) die cubische Dichte.

1) Das absolute specif. Gewicht, die absolute Dichte. Diese fällt mit dem specif. Gewicht der reinen Pulvermasse zusammen, wie es im Pyknometer gefunden wird, nachdem auch die feinsten Poren mit der Abwiegungsflüssigkeit gefüllt sind. Natürlich darf dieselbe keinen Bestandtheil des Pulvers lösen. Man wendet am besten absoluten Alkohol an, der das Pulver leicht durchdringt, aber nichts davon löst. Die absolute Dichte lässt sich auch aus dem specifischen Gewichte der Bestandtheile und dem Procentgehalt des Pulvers an demselben leicht berechnen. Sie schwankt etwa zwischen 1,99 und 2,01, so dass sie ohne Anstand zu 2,00 angenommen werden kann.

2) Das relative specif. Gewicht, die relative Dichte. Darunter ist das specif. Gewicht der Pulverkörner sammt ihren Poren, in welche die Pyknometerflüssigkeit nicht eindringen darf, während sie doch die Räume zwischen den einzelnen Körnern erfüllen soll, zu verstehen. Es ist dies die Grösse, welche die gesammte Verdichtungsarbeit am besten zum Ausdruck bringt. Je mehr sie sich der absoluten Dichte nähert, desto weiter ist die Verdichtung vorgeschritten. Leider sind diese Bestimmungen mit eigenthümlichen Schwierigkeiten verbunden, die bisher nur eine Annäherung an die Wahrheit gestatteten.

a) Ein Pulverkuchen wird mit einer sehr dünnen Schicht einer für Wasser undurchdringlichen Substanz, z. B. geschmolzener Stearinsäure, einer spirituösen Schellacklösung, einem Collodiumhäutchen überzogen, worauf man sein Gewicht (g) und den Gewichtsverlust beim Abwägen in Wasser (v) [1]) ermittelt. $\frac{g}{v}$ ergiebt dann die relative Dichte.

Man kann den Kuchen auch in eine genau messbare Form, z. B. die eines Würfels von bestimmter Seitenlänge, bringen und dann das gefundene Gewicht mit dem gemessenen Volumen dividiren. Natürlich sind diese Methoden bei feinerer Körnung unbrauchbar.

b) Bei gekörntem Pulver kam früher die sogenannte Spandauer Methode in Anwendung. Ein in 100 ccm getheilter Cylinder wird bis zu 50 ccm mit absolutem Alkohol gefüllt, von dem vorliegenden Pulver werden 20 g abgewogen, auf einmal in den Alkohol geschüttet, worauf man rasch abliest, um wieviel Cubikcentimeter der Alkoholspiegel gestiegen ist. Dies giebt das Volumen des Pulvers. Leider ist die Voraussetzung, dass der Alkohol in dieser kurzen Zeit wohl in die Zwischenräume, gar nicht aber in die Poren der Pulverkörner eindringe, in beiden Richtungen ungenau. Werther modificirt dieses Verfahren, indem er einen Cylinder mit aufgeschliffener Glasplatte anwendet, der zuerst mit absolutem Alkohol gefüllt (a) und darauf nach dem Einschütten der gewogenen Pulvermenge (b), Wiederauflegen der Glasplatte und Abtrocknen gewogen wird (c). $a + b - c$ ist das Gewicht des ausgeflossenen Alkohols, das, mit dem specifischen Gewichte desselben dividirt, das Volumen des Pulvers in Cubikcentimetern ergiebt. Nur bei einander nahestehenden Pulversorten ist auf diese Art eine Annäherung an die wahre relative Dichte oder vielmehr eine gleichgrosse Abweichung von derselben zu erzielen.

c) Heeren's Methoden: Heeren fand bei der Prüfung der vorhergehenden Methode, dass, so rasch man auch das Ablesen vornimmt, doch circa 7 Procent des Pulvergewichtes, oder, da es zweimal so schwer ist als der Alkohol, 14 Vol.-Proc. Alkohol eindringen. Je

---

[1]) Bei Wasser entspricht der Gewichtsverlust in Grammen den Centimetern des Volumens. Bei anderen Flüssigkeiten muss man den Gewichtsverlust mit dem specifischen Gewicht desselben dividiren.

lockerer das Pulver ist, desto mehr Alkohol dringt ein, desto weniger Alkohol wird durch die Pulverkörner verdrängt, desto kleiner erscheint das Volumen eines bestimmten Gewichtes Pulver, desto mehr nähert sich die gesuchte relative der absoluten Dichte. Diese Methode ist daher unhaltbar. Heeren verfährt dafür folgendermaassen: Er wägt das Pulver und bestimmt zuerst in einem zweckmässig construirten Pyknometer (einem Cylinder, 2 cm weit, 3 cm hoch, mit abgeschliffenem Rande und Deckplatte) in absolutem Alkohol die absolute Dichte. Die Porenluft wird dabei durch die Luftpumpe entfernt, indem man das Pulver im Cylinder mit etwas Alkohol übergiesst, unter die Luftpumpenglocke stellt und so lange evacuirt, bis der Alkohol zu kochen beginnt. Hierauf bringt man das Pulver ohne Verlust auf mehrfache Lagen Filtrirpapier, auf dem man es mit einem Hornspatel so lange hin- und herschiebt, bis das Papier dadurch nicht mehr getränkt wird. Um den letzten Rest des oberflächlich anhaftenden Alkohols zu beseitigen, schüttet man das Pulver wieder in das trockne Pyknometer zurück, klemmt einen Streifen Filtrirpapier unter die Deckplatte und schüttelt so lange, bis das Pulver nicht mehr am Papiere haftet, worauf man nach Entfernung jenes Papierstreifens von Neuem wägt. Das Pulver wiegt dann um so viel mehr als das trockne Pulver, wie es Alkohol in seine Poren aufgenommen hat.

Wir kennen das Gewicht des trocknen Pulvers, G, das Gewicht des durch die dichte Pulvermasse verdrängten, g, und das des in die Poren aufgenommenen Alkohols, g'. Wenn wir letztere beiden Grössen mit dem specif. Gewichte des absoluten Alkohols, 0,784, dividiren, erhalten wir die resp. Volumen v und v' in Cubikcentimetern. Ihre Summe ist gleich dem Pulvervolumen sammt den Poren. Die Rechnung bleibt dieselbe, wenn wir das Pulvergewicht mit dem specif. Gewicht des Alkohols multipliciren, und durch die Summe der Gewichte g und g' dividiren:

$$\frac{G}{\frac{g + g'}{0{,}784}} = \frac{0{,}784\ G}{g + g'}.$$

Wenn wir z. B. 10 g Pulver abgewogen hätten, wenn der durch die dichte Pulvermasse verdrängte Alkohol 3,920 g, der aufgesogene Alkohol 1,568 g gewogen hätte, so wäre die relative Dichte $\frac{7{,}840}{5{,}488} = 1{,}428$.

Um nur annähernde Resultate zu erhalten, kann man die absolute Dichte der Pulvermasse = 2,0 annehmen und ausschliesslich die Menge des aufgesogenen Alkohols ermitteln. Es ist dann von obigen Grössen nur G und g' zu bestimmen. v ist in diesem Falle stets $^1/_2\ G$ in Cubikcentimetern, $v' = \frac{g'}{0{,}784}$.

Ist g wie im obigen Beispiel 10 g, so ist $v = 5$ ccm:

$$v' = \frac{1{,}360}{0{,}784} = 1{,}73 \text{ ccm.}$$

Die relative Dichte ist dann $\frac{10}{6{,}73} = 1{,}485$. Dies Verfahren setzt indessen eine constante Dichte der festen Pulvermasse voraus, was bei sehr abweichender Zusammensetzung doch nicht der Fall ist. Bleibt etwas Luft in den Poren, so wird bei der Pyknometerbestimmung etwas mehr Alkohol verdrängt, g wird um soviel grösser gefunden, als sich g' bei der Bestimmung des aufgesogenen Alkohols vermindert. Die Formel $\frac{g + g'}{0{,}784}$ bleibt also trotzdem richtig.

Fände die Porenfüllung selbst gar nicht statt, so würde $g' = 0$, d. h. die gefundene absolute Dichte wäre mit der relativen identisch.

d) Der vom Hauptmann Haleček erfundene, in Oesterreich übliche Apparat besteht in einer Art Volumometer, bei dem die verdrängte Flüssigkeit Quecksilber ist, nämlich:

α) aus einer in Millimeter getheilten, an beiden Enden offenen Glasröhre. Auf beiden Enden sind Fassungen mit Schraubengängen aufgekittet. Der Raum zwischen je 2 mm ist durch Ausmessen mit Quecksilber vorher ermittelt.

β) aus einer kleinen sauber ausgedrehten Stahlglocke. Sie wird mit ihrem durchbohrten Scheitel auf das eine Ende von α aufgeschraubt. Ihre Oeffnung lässt sich durch eine aufgeschliffene Stahlplatte mit Bügelschraube quecksilberdicht verschliessen. Auch ihr Volumen ist ein- für allemal festgestellt.

γ) aus einem Dreifuss, der auf das andere Ende von α aufgeschraubt werden kann und dasselbe dabei durch eine Kautschukdichtung ebenfalls quecksilberdicht abschliesst.

Bei feinkörnigem Pulver kommt noch ein kleines Filterchen (δ) von Seidengaze hinzu, das in β so eingelegt wird, dass es die Mündung wenigstens soweit von α abschliesst, dass die Pulverkörner aus der Glocke nicht ins Rohr aufsteigen können.

Man stellt den Apparat zuerst auf sein Dreifussende, öffnet die Glocke und giesst ein abgemessenes Volumen Quecksilber ein, schiebt das Filterchen etwas in das Glasrohr ein und schüttet darauf das abgewogene Pulver in die Stahlglocke. Dieselbe wird mit ihrer Verschlussplatte bedeckt, diese festgeschraubt und nun der Apparat umgekehrt. γ wird ab- und dafür ein Rohr mit Fassung aufgeschraubt, das nach einer Luftpumpe führt. Nach dem Evacuiren wird der Stand des Quecksilbers im Rohr abgelesen und folgende einfache Rechnung angestellt.

Die Glocke fasse z. B. 30 ccm, jedes Volumtheil des Rohrs entspreche 0,5 ccm, es seien 44 ccm Quecksilber und 20 g Pulver eingebracht; die schliessliche Ablesung ergäbe 54 mm, so ist Glocken- und Rohrvolumen

$30 + \frac{54}{2} = 57$ ccm; hiervon 44 ccm abgezogen, ergiebt als Pulvervolumen 13 ccm, die relative Dichte ist also $^{20}/_{13} = 1{,}539$.

e) Die Dichtigkeitsprobe von Waltham Abbey in England beruht auf gleichen Principien, nur dass man sich des Wägens statt des Messens bedient. Ein eiförmiges Glasgefäss trägt einander gegenüberstehend zwei aufgekittete Stahlhähne, von denen der eine, nach unten gewendete eine Saugspitze erhält, die in Quecksilber eintaucht, während auf den oberen ein Glasrohr von mindestens 760 mm Länge befestigt ist, das am oberen Ende mit der Luftpumpe in Verbindung steht. Durch Evacuiren füllt man das Glasgefäss mit Quecksilber, schliesst die Hähne, schraubt die Ansätze ab und wägt. Nach dem Entleeren bringt man in das Gefäss zuerst eine abgewogene Pulvermenge, z. B. 100 g, und fällt dann aufs Neue durch Evacuiren mit Quecksilber. Das Aufsteigen des Pulvers durch die Hahnbohrungen wird durch eingelegte Drahtnetze etc. verhindert. Wiederholt man die Wägung, so bleibt eine Gewichtsdifferenz, weil das Pulver ein bestimmtes Volumen Quecksilber verdrängte. Z. B.:

Glas mit Quecksilber allein	4138 g	
Glas mit Pulver und Quecksilber . . .	3434 „	
Differenz	704 g.	Dazu
das Pulvergewicht	100 g	
so beträgt das vom Pulver verdrängte Quecksilber .	804 g	

oder $\frac{804}{13{,}56} = 59{,}3$ ccm: $\frac{100 \text{ g}}{59{,}3 \text{ ccm}} = 1{,}689$ relative Dichte des Pulvers.

f) Für die modernen grobstückigen Geschützpulver (Pellet, Pebble, Prismatic-) wendet man in England folgenden einfachen Apparat an. Das abgewogene Pulverkorn wird auf die Spitze eines in einer Führung gleitenden Eisenstabes befestigt, der unmittelbar über der Spitze eine kugelige Verdickung zur Beschwerung besitzt, oben aber eine Wagschale trägt. Am Stabe ist eine Marke oberhalb der Kugel angebracht. Zuerst wird der leere Stab in ein untergesetztes Gefäss mit Quecksilber durch Auflegen von Gewichten bis zur Marke eingetaucht, darauf derselbe Versuch wiederholt, nachdem das Pulverkorn an der Spitze befestigt wurde. Hier wird man weitere Gewichte zulegen müssen. Dieser Gewichtsüberschuss + dem Gewichte des Pulverkorns, dividirt durch das specifische Gewicht des Quecksilbers ergiebt das Volumen des Pulverstücks und damit seine relative Dichte. Die Reibung in der Führung ist in beiden Fällen gleich und daher ohne Bedeutung.

g) Bothe's Bestimmungsart beruht auf nahezu gleichen Principien und soll daher hier nur genannt werden.

3) Die cubische Dichte des Pulvers. Diese entspricht dem Pulver sammt Poren und Zwischenräumen. Sie lässt sich gleich dem

Scheffelgewichte des Getreides durch Wägen eines gemessenen Pulvervolumens wieder nach der Formel $\frac{g}{v}$ bestimmen.

100 ccm Pulver wiegen durchschnittlich 100 g, die cubische Dichte ist daher = 1,0.

Diese Zahl hat besonderen Werth für die bei der Explosion möglicherweise eintretende Gasspannung, da im ersten Momente alle Explosionsproducte in dem vom Pulver eingenommenen Laderaume Platz finden müssen.

Die Explosionsproducte. *Menge und Zusammensetzung derselben.* Uebersicht.

Die früher angenommene Formel der Zersetzung des Pulvers: $2\,NO_2.OK + S + 3\,C = K^2S + 2\,N + 3\,CO^2$ wurde zuerst durch die Untersuchungen von Bunsen und Schischkoff als irrig nachgewiesen:

Ein Jagdpulver mit 78,94 Proc. $NO_2.OK$, 9,84 Proc. S, 7,69 Proc. C, 0,41 Proc. H, 3,07 Proc. O wurde theils als Mehlpulver in eine Messinghülse eingestampft, theils in Körnchen aus einem Kautschukschlauch in ein erhitztes Kugelrohr hinabfallen gelassen und verbrannt; das erzeugte Gas, mittelst eines Aspirators angesaugt, fing man in einer zusammenhängenden Reihe von Glasröhrchen, die nachher abgeschmolzen wurden, zur Analyse auf; der feste Rückstand im Verpuffungsrohr und der von den Gasen abgesetzte Pulverrauch wurden ebenfalls gesammelt und der Analyse unterworfen. Alles im Pulver vorhandene Kalium muss sich in diesem Rückstande, aller Stickstoff der Salpetersäure in dem Gase vorfinden. Wenn in einem Gramm Pulver 0,3068 g Kalium, im Pulverrückstand dagegen per Gramm 0,463 g Kalium gefunden werden, so ergiebt das Pulver an Rückstand $\frac{0{,}3068}{0{,}4630}$ = 66,3 Proc. und reciprok 33,7 Proc. Gas, was sich aus dem Volumen- resp. Gewichtsgehalte des Gases an Stickstoff nahezu ebenso berechnet.

Pulverrückstand. Derselbe wird gewogen, gelöst und von unverbrannter Kohle und Schwefel, die man eventuell noch weiter, wie beim Pulver trennen kann, abfiltrirt. Die Lösung kann dann auf ein bestimmtes Volumen gebracht; gemessene Theile davon können zu den Einzelbestimmungen verwendet werden. Zuerst wird Kaliumsulfid durch Cadmiumcarbonat zersetzt, das man feingeschlämmt damit digerirt. Kaliumcarbonat geht in Lösung, Cadmiumsulfid wird gebildet und durch verdünnte Essigsäure von dem Ueberschusse an Cadmiumcarbonat befreit, getrocknet und gewogen. Man kann den Gehalt an Sulfid auch durch Schmelzen mit Soda und Salpeter und Bestimmung des Schwefels als Schwefelsäure ermitteln. Das gebildete und schon vorhandene Kaliumcarbonat wird durch Fällung mit Manganchlorür, Glühen des gefällten Mangancarbonats und Wägen als Manganoxydoxydul bestimmt. Der Schwefel des Kaliumhyposulfits wird in Silbersulfid übergeführt und als solches gewogen.

Kaliumsulfat bestimmt man durch Bariumchlorid, Kaliumsulfocyanid durch Eisenchlorid colorimetrisch.

Maassanalytische Bestimmungen des Kaliumsulfids und Kaliumhyposulfits durch Jodlösung, des Kaliumcarbonats und Hydrats durch Kohlensäurebestimmung und alkalimetrisch, des Kaliumsulfocyanids nach Volhardt mit Silberlösung würden die Untersuchung wesentlich erleichtern.

Das noch vorhandene Kaliumnitrat kann durch Zink und Eisen in alkalischer Lösung in Ammoniak übergeführt und als solches bestimmt werden.

Pulvergase. Das Kohlendioxyd wird durch Kalihydrat gleichzeitig mit Schwefelwasserstoff absorbirt; letzterer dann maassanalytisch mit Jodlösung bestimmt oder auch vorher durch Kupfersulfat weggenommen; der Sauerstoff wird durch Kaliumpyrogallat aufgenommen. Kohlenoxyd könnte durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbirt werden. Sonst verpufft man es im Eudiometer mit dem Wasserstoff zugleich durch Sauerstoff, indem man zur Erleichterung der Entzündung elektrolytisches Knallgas beimischt. Aus dem neuerdings entstandenen und absorbirten Kohlendioxyd ergiebt sich das Kohlenoxyd, aus der Volumenverminderung der Wasserstoff. Es bleibt Stickstoff und überschüssiger Sauerstoff, den man durch Explosion mit Wasserstoff hinwegnimmt. Er beträgt $^1/_3$ des Volumenverlustes. Nach Abzug des Sauerstoffs bleibt Stickstoff. Man könnte wahrscheinlich den bequemen Orsat'schen Absorptionsapparat (s. d.) ohne Anstand zur Analyse der Pulvergase verwenden, wenn man noch einen Absorptionsapparat für Schwefelwasserstoff, z. B. eine kleine Röhre mit titrirter Jodlösung, anfügte und schliesslich den rückständigen Stickstoff nach dem Trocknen durch einen Luftstrom über glühendes Kupferoxyd leitete und das aus dem beigemengten Wasserstoff gebildete Wasser bestimmte. Von Stickoxyd fand Bunsen keine Spur.

Bunsen's Analysenresultate waren folgende:

	Pulverrückstand Proc.	Pulverrauch Proc.
$SO_2(OK)_2$	56,62	65,29
$CO(OK)_2$	27,02	23,48
$SO_2.SK.OK$	7,57	4,90
Ka_2S	1,06	—
$KaHO$	1,26	0,33
$KaCNS$	0,86	0,55
$NO_2.OK$	5,19	3,48
C	0,97	1,86
S	Spur	—
$CO(ONH_4)_2$	Spur	—
Summa	100,55	99,89

	Das Gas	
	Vol.-Proc.	Gew.-Proc.
CO_2	52,67	63,99
N	41,12	31,93
CO	3,88	3,02
H	1,20	0,06
SH_2	0,60	0,54
O	0,52	0,42
N_2O	Spur	Spur
Summa	100,00	99,96

Die Totalmenge betrug an Rückstand 68,06 Proc.,
an Gasen 30,55 „

1 g Pulver lieferte 193,1 ccm Gas bei 0° und 760 mm. CO^2 und N stehen im Volumverhältniss 5 : 4 und nicht, wie nach der alten Formel, 3 : 1. Diese Formel ergäbe auch nur 40,7 Proc. Rückstand und 59,3 Proc. Gase.

Man glaubte, diese von der alten Formel abweichenden Resultate würden nur durch den geringen Druck bei der Explosion bedingt, doch erhielt Karolyi, der das Pulver in eine Blechhülse einfüllte, die innerhalb einer evacuirten Bombe durch den galvanischen Strom zur Explosion gebracht wurde, keine wesentlich abweichenden Resultate.

Versuche von Noble und Abel. Die Druckfrage wurde schliesslich durch die im Auftrage der englischen Kriegsverwaltung durchgeführten Versuche von Noble und Abel definitiv entschieden. Sie brachten diverse Sorten Pulver von feiner bis zur gröbsten Körnung in einer dickwandigen gussstählernen, in Oel gehärteten Bombe zur Explosion. Die Festigkeit derselben war so gross, dass sie selbst dann widerstand, wenn der ganze Hohlraum mit der Ladung erfüllt war, die dann bis zu 1 kg betrug. Es wurden stets ganze Serien von Experimenten durchgeführt, bei denen die Ladung von $^1/_{10}$ bis $^{10}/_{10}$ des ganzen Fassungsraumes gesteigert ward. Die Zündung erfolgte auch hier durch einen galvanisch erglühenden Platindraht.

Zur Entnahme des Gases diente eine enge Bohrung, welche durch ein conisches Niederschraubventil abgeschlossen und mit einem Schlauchstück zur Ableitung des Gases nach einem Gasometer oder direct nach dem Eudiometer versehen war. Man kann auch die ganze Bombe unter die Glocke eines Gasometers bringen und dann das Ventil von aussen öffnen, wobei man sicher ist, das ganze entwickelte Gasvolumen zur Messung und Analyse zu erhalten. Eine dritte Bohrung diente zur Aufnahme des sogenanten Crushers, zur directen Bestimmung der höchsten Gasspannung und der Brisanz, s. u.

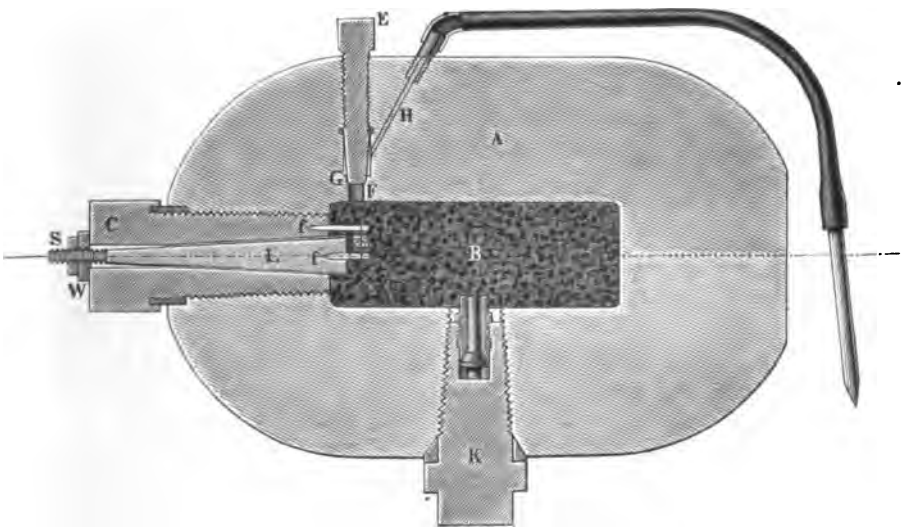
Die Bestimmung der Pulvermenge, des Pulverrückstandes, der erzeugten Gasmenge erfolgte einfach mittelst Wägung.

Man bestimmte a, Gewicht der leeren, b, der mit Pulver gefüllten Bombe. Dies Gewicht darf sich durch die Entzündung nicht verändern. Lässt man dagegen das Gas ausströmen, so vermindert sich das Gewicht zu der Grösse c.

$b - a =$ Gewicht des Pulvers,
$c - a =$ „ „ Pulverrückstandes,
$b - c =$ „ „ Pulvergases.

Letzteres kann natürlich auch im Gasometer gemessen werden. Der Apparat gewährt ferner noch den Vortheil, dass man durch unmittelbare Uebertragung desselben nach der Explosion in einen calorimetrischen Apparat (oder auch durch vorheriges Einsenken) die erzeugte Wärmemenge genau bestimmen kann. Es ist selbstverständlich, dass man das Gefäss des Calorimeters, die Bombe, das Gas, den Pulverrückstand etc. nach ihren Gewichten und specif. Wärmen [1]) auf Wasser umrechnen muss.

Fig. 99.



A ist die Bombe; B die Bohrung zur Aufnahme des Pulvers; C eingeschraubter conischer Pfropf, zum Laden und Entleeren; L umgekehrt conischer, eingeschliffener Einsatz, durch Schraube S mit Kautschukscheibe W gehalten, von C durch feinstes Postpapier isolirt; f und f' Stifte in C und L eingesetzt, tragen Zünddraht und Zündpatrone; F Gasbohrung; G Abschlussventil; H Gasableitungsrohr; K Crusherapparat.

Man notirt die Zeit, welche verläuft, bis die Thermometer den höchsten Stand einnehmen, und beobachtet, um wieviel sie in derselben Zeit wieder sinken. Addirt man die dadurch repräsentirten Calorien, so hat man den Einfluss der Abkühlung eliminirt.

---

[1]) Das Gas nach der specif. Wärme bei gleichbleibendem Volum.

Die durchschnittlichen Resultate der zahlreichen Experimente waren etwa folgende. Im Moment der Explosion nimmt per Gramm oder Cubikcentimeter Pulver der Rückstand ein Volumen von 0,6 ccm, die Gase von 0,4 ccm ein. Da das Gewicht des Rückstandes etwa 57 Proc., das der Gase 43 Proc. des Pulvers ausmacht, besitzen Rückstand und Gase in diesem Moment die ungefähre Dichtigkeit des Wassers. 1 g Pulver liefert 280 ccm permanente Gase von 0° C. und 760 mm Barometerstand. Bei dieser Temperatur nimmt der Rückstand nur 0,3 ccm Raum ein, einer Dichte von 1,40 entsprechend. Die Gase müssen in 0,7 ccm Platz nehmen. Die Spannung ist daher noch immer 400 Atmosphären, natürlich vorausgesetzt, dass der ganze Laderaum gefüllt war.

Untersuchung des Rückstandes. Der Rückstand war noch etwa $1^1/_2$ Minuten nach der Explosion flüssig, was sich durch ein mehrfaches Umstülpen der Bombe an der Form des Rückstandes nachweisen liess. Er war ungemein fest und musste meist ausgestemmt werden. Um seine Oxydation zu vermeiden, wurde er in einer Atmosphäre von Stickgas gepulvert und innig gemischt zur Analyse genommen. Es wurde bestimmt: Wasser durch Trocknen im Wasserstoffstrom bei 300° C., Kohlenstoff- und Schwefelrückstand durch Auflösen in gekochtem destillirten Wasser und Filtriren. Der Schwefel wurde mit Salpetersäure, Bikaliumpyrochromat und Kaliumchlorat zu Schwefelsäure oxydirt und durch Bariumchlorid bestimmt. Kaliumsulfid wurde durch Digestion mit Kupferoxyd und Oxydation des Schwefels des Kupfersulfids zu Schwefelsäure, Kaliumsulfat durch Kochen eines Theils des Filtrats mit Salzsäure, um Sulfite und Hyposulfite zu zerlegen, dann Fällung durch Bariumchlorid, Kaliumhyposulfit nach Neutralisation eines anderen Theils mit Essigsäure durch Stärkekleister und titrirte Jodlösung ermittelt, Kaliumsulfocyanid calorimetrisch mit Eisenchlorid. Da auch Kaliumhyposulfit auf Eisenchlorid wirkt, so rechnet man nur den Zusatz von letzterem, der vom Anfangen der Rothfärbung bis zur höchsten Intensität derselben verbraucht wird. Ein gleiches Volumen der Eisenchloridlösung wurde mit einer titrirten Lösung von Kaliumsulfocyanid versetzt, bis dieselbe Färbungsintensität erzielt war. Die hierzu verbrauchte Menge ist der des KaCNS im Pulverrückstande gleich.

Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxyd. a) Nachdem Kaliumsulfid durch Kupferoxyd zersetzt, wurde das so gebildete, das schon vorhandene Kaliumhydroxyd und das Kaliumcarbonat durch Manganchlorür gefällt, aus dem Niederschlage nach dem Filtriren u. s. w. durch Glühen Manganoxyduloxyd gebildet, und dieses gewogen. Mn^3O^4 entspricht 6 Ka.

b) In einer gleichen Probe wurde das gefällte Mangancarbonat durch Säuren zersetzt und das Kohlendioxyd in Absorptionsröhren mit Natronkalk aufgefangen [1]). Das Kaliumsulfid und damit auch das daraus ge-

[1]) Will man den Rückstand direct in einem Kolben mit Säure zersetzen, so muss man, um den Schwefelwasserstoff zu absorbiren, ein Röhrchen mit

bildete Kaliumhydroxyd war bekannt; das Kaliumcarbonat wurde aus dem zweiten Experimente gefunden, die noch bleibende Differenz entsprach dem im Pulverrückstande vorhandenen Kaliumhydroxyd. Es kann aber auch der Fall eintreten, dass weniger Kalium aus dem Manganoxyduloxyd gefunden wird, als dem Kaliumcarbonat und dem aus dem Schwefel nach der Formel Ka^2S berechneten entspricht; dann ist ein Polysulfuret vorhanden; man berechnet aus dem Kalium umgekehrt das Kaliumsulfid und was dann an Schwefel im Ueberschuss ist, wird als freier Schwefel bezeichnet. Ammoniak als Carbonat wurde durch Destillation alkalimetrisch ermittelt. Kaliumnitrat wurde aus dem Destillationsrückstande bestimmt, der mit Schwefelsäure angesäuert, dann mit Zinkblech eine Woche stehen gelassen, alkalisch gemacht und destillirt wurde. Das aus dem Kaliumnitrat gebildete Ammoniak bestimmt man alkalimetrisch. — Der Totalkaligehalt wurde als Bikaliumsulfat durch Abdampfen gefunden. Es waren ca. 4 g Rückstand in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure und wenig Salpetersäure angesäuert, erwärmt, mit Ammoniak neutralisirt, um Eisentrihydroxyd zu fällen, abfiltrirt, zur Trockne gebracht und geglüht.

Untersuchung der Gase. Diese wurde durch die grössere Menge, die zu Gebote stand, erleichtert. Sie wich nur darin von der Bunsen-Schischkoff'schen Methode ab, dass in der einen Portion Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff gleichzeitig durch eine Kalikugel absorbirt wurden, während man in einer anderen Menge zuerst den Schwefelwasserstoff durch Kupfersulfat hinwegnahm und dann erst die Absorption des Kohlendioxyds ausführte. — Aus der grossen Reihe der Resultate hebt Ref. ein Beispiel, und zwar das sogenannte Kiesel- (Pebble) Pulver heraus, welches für schwere Geschütze benutzt wird und aus zugerundeten Bruchstücken von Pulverpresskuchen besteht. Es ergab bei der Analyse $NO_2.OK_3$ 74,67 Proc., $SO_2(OK)_2$ 0,09 Proc., S 10,07 Proc., C 12,12 Proc., H 0,42 Proc., O 1,45 Proc., Asche 0,23 Proc., H_2O 0,95 Proc.

Ferner seien die Producte, wie sie sich beim höchsten Druck bildeten, wo die Ladung $^9/_{10}$ des Laderaumes füllte, mitgetheilt. Man erhielt 57,33 Proc. festen Rückstand und 42,67 Proc. Gase. Die Zusammensetzung des ersteren ist in Gewichtsprocenten, der Gase in Volumprocenten gegeben.

	Rückstand, Gew.-Proc.		Gase, Vol.-Proc.
$CO(OKa)_2$	64,20	CO_2	51,75
$SO_2(OKa)_2$	9,13	CO	10,87
$SO_2SKa.OKa$ . . .	13,27	N	32,72
Ka_2S	3,83	SH_2	2,13
KaCNS	0,57	CH_4	0,68
$KaNO_3$	0,43	H	0,85
NO_2OKa	0,12		
$CO(NH_4O)_2$ . . .	8,45		

Bimsstein einschalten, der mit Kupfersulfat getränkt und geglüht ist. In gleicher Art wird Schwefeldioxyd aus dem Kaliumhyposulfit durch ein Röhrchen mit Bleisuperoxyd zurückgehalten. Eine Elimination beider durch Zusatz von Jod würde Jodwasserstoff übergehen lassen.

Gegen die Bunsen-Schischkoff'sche Analyse fällt der Gehalt an Kaliumhyposulfit und der geringe an Kaliumsulfat, dagegen das Ueberwiegen des Kaliumcarbonats und des freien Schwefels auf. Unter sich weichen übrigens die Analysenresultate, theils nach dem angewendeten Pulver, theils nach der Füllung des Laderaums und dem daraus resultirenden Drucke ebenfalls wesentlich ab, ohne indessen eine bestimmte Regelmässigkeit zu zeigen. Am plausibelsten erscheint daher noch die Annahme von Berthelot, dass bei der Explosion die Elemente sich nach der Anordnung zu gruppiren streben, bei welcher sie die meiste Verbindungswärme liefern, was ihnen aber dadurch unmöglich gemacht wird, dass ein Theil durch Condensation aus dem Kreise der Action heraustritt. Die Theorie der Kaliumsulfidbildung mag ganz richtig sein, es kann wirklich in einem Momente existiren, wird aber durch localen Sauerstoffüberschuss zu Kaliumsulfat verbrannt oder in andere Kaliumverbindungen umgewandelt.

Leistungsfähigkeit des Schiesspulvers (und der Explosivsubstanzen überhaupt). *Uebersicht.* Die Leistungsfähigkeit lässt sich ermitteln:

a) theoretisch, aus der producirten Wärmemenge mit Berücksichtigung des erzeugten Gasvolumens. Die Gasspannung wird hieraus und aus der theoretisch berechneten Temperatur abgeleitet. Letztere wird durch den Versuch meist niedriger gefunden;

b) praktisch, mittelst der Pulverproben und durch chronoskopische Messungen. Gleichzeitig wird die Gasspannung oder Brisanz direct ermittelt.

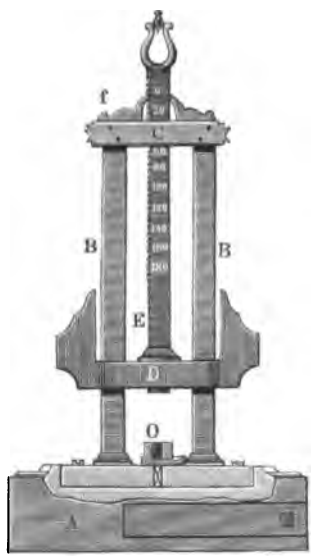
1) *Calorimetrische Versuche.* Aus diesen wird der absolute Wärmeeffect der Gewichtseinheit Explosivstoff gefunden und daraus die Arbeitsgrösse berechnet. Nach dem Gesetz der Aequivalenz der Kräfte ist 1 kg Cal. = 424 kgm. Nach Bunsen liefert 1 kg seines Pulvers 619,5 Cal., vermag also 262 668 kgm zu leisten. Da indessen sicher nicht alle Wärme in mechanische Kraft umgesetzt wird, jedenfalls aber um so mehr, je grösser die Menge der gebildeten expandirbaren Gase ist, so schlägt Berthelot vor, das von der Gewichtseinheit bei der Explosion gebildete Gasvolumen (bei 0° C. und 760 mm Barometerstand) mit den erzeugten Calorien zu multipliciren, um so für die Beurtheilung der Explosivstoffe Vergleichszahlen zu berechnen. 1 kg Kriegspulver giebt 225 Liter Gas und 622,5 Cal.; 1 kg Nitroglycerin 710 Liter Gas und 1282 Cal., 1 kg Schiesswolle 810 Liter Gas und 700 Cal. Diese drei Explosivmittel verhalten sich also in ihrer Wirkung wie 140 100 : 910 200 : 577 000 oder einfacher wie 1 : 6,5 : 4,1, Zahlen, die einigermaassen mit den praktisch gefundenen Zahlen, z. B. beim Steinsprengen, übereinstimmen.

In gleicher Art kann man den höchsten Gasdruck im Moment der Explosion berechnen, nur muss man ausser dem absoluten Wärmeeffect

auch die Zusammensetzung der Explosionsproducte, die specifischen Wärmen derselben und das Volumen des festen Rückstandes im Moment der Explosion mit in Rechnung ziehen. Aus dem gefundenen absoluten berechnet man den pyrometrischen Wärmeeffect, d. h. die höchst mögliche Temperatur in bekannter Art, indem man sich sämmtliche Wärme auf die Verbrennungsproducte übertragen denkt. Man erhält einen Bruch, dessen Dividend der absolute Wärmeeffect, dessen Divisor eine Summe ist, die man durch Multiplication der einzelnen Verbrennungsproducte mit ihren specifischen Wärmen und Addition der gefundenen Grössen erhält. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die specifische Wärme der Gase bei freier Ausdehnung grösser ist, als wenn ihr Volumen bei der Erwärmung unverändert bleibt. Ist so die höchste Temperatur gefunden, so kann man leicht nach dem Gesetze der Ausdehnung der Gase durch die Wärme das Volumen berechnen, welches die entwickelten Gase bei freier Ausdehnung einnehmen würden, und daraus umgekehrt den Druck, welchen sie ausüben, wenn sie sich in dem Raume eingeschlossen befinden, welcher ihnen vom Pulverraume durch den gleichzeitig gebildeten Rückstand übrig gelassen wird. Ein Beispiel wird dies erläutern. Der absolute Wärmeeffect des Pulvers sei wie oben 619,5, die Summe der mit ihren spec. Wärmen bei freier Ausdehnung multiplicirten Verbrennungsproducte 0,2068, bei gleichbleibendem Volum 0,1854, dann ist $\frac{619,5}{0,2068} = 2993^0$ C., und $\frac{619,5}{0,1854} = 3340^0$ C. Letztere Temperatur ist beim Verbrennen des Pulvers im Gewehr, wenigstens im ersten Momente, maassgebend. Die producirten 193,1 ccm Gas von 0^0 C. aus 1 g Pulver werden dadurch zu 193,1 $(1 + 3340 \cdot 0{,}00366)$ ausgedehnt werden. 1 g Pulver nimmt einen Raum von 1,037 ccm ein (mit den Zwischenräumen), es hinterlässt 0,6806 g Rückstand, der bei der Explosionstemperatur ein specifisches Gewicht von 1,5 besitzen soll. Es bleibt für das Gas 0,583 ccm und die Spannung des erhitzten Gases ist daher 4380 Atmosphären. So sinnreich diese Berechnung, so basirt sie doch vielfältig auf ungenügend bewiesenen Annahmen. Es ist z. B. ziemlich sicher, dass die specifische Wärme bei höheren Temperaturen zunimmt, was natürlich die zu erzielende Temperatur herabsetzt. Noble und Abel fanden z. B. bei ihren oben erwähnten Bombenversuchen, dass der Platinzünddraht eben zu schmelzen anfing, was auf eine Temperatur von höchstens 2200^0 C. deutet. Es ist ferner wahrscheinlich, dass der Explosionsrückstand bei dieser Temperatur sich stärker ausdehnt und einen kleineren Raum für das Gas zurücklässt. — Indem Noble und Abel ihre zahlreichen durch directes Experiment mit dem sogenannten Crusher (s. u.) gefundenen Zahlen mit den nach Bunsen berechneten verglichen, kamen sie auf eine Explosionstemperatur von 2231^0 C., eine mittlere specifische Wärmegrösse von 0,3094, auf einen Gasraum von 0,4 ccm per 1 g Pulver und einen Maximaldruck von 6400 Atmosphären bei voller Ladung ihrer Bombe.

2) *Pulverproben.* Uebersicht. Die wirklich bei der Explosion geleistete mechanische Arbeit kann ausgedrückt werden α) durch $m \cdot h$, d. h. Masse × Hubhöhe, β. durch $\frac{m \cdot v^2}{2g}$, d. h. Masse × Geschwindigkeit. Da man der Masse, um sie auf eine gewisse Hubhöhe zu heben, eine bestimmte Geschwindigkeit im Anfange ihres aufsteigenden Laufs ertheilen muss, die sie beim Herabfallen wieder erreicht, wenn sie an ihren Ausgangspunkt zurückgekommen ist, so können beide Ausdrucksweisen in einander umgerechnet werden. Es ist ferner die Bewegungsgrösse, welche der Kugel und dem Geschütz mitgetheilt wird, dieselbe, es kann daher auch der sogenannte Rückstoss zur Bestimmung verwendet werden. Man kann ferner auch die Bewegungsgrösse, welche der Kugel mitgetheilt wurde, auf eine viel grössere Masse übertragen und so eine leichter messbare Hubhöhe resp. Geschwindigkeit erzielen. Da die Explosionsgase nicht allein durch ihren anfänglichen Druck, sondern auch durch ihre Expansion Arbeit leisten, so wird die Arbeitsgrösse um so bedeutender ausfallen, je mehr der Apparat die Ausnutzung der Expansion gestattet. Die Messung der Geschwindigkeit einer aus einem Geschützlaufe abgefeuerten Kugel in der ersten Secunde giebt die der Praxis conformsten Daten. Ref. führt eine Anzahl der in den Pulverfabriken und Militärlaboratorien üblichsten Pulverproben an, welche auf den eben summarisch angedeuteten Principien beruhen.

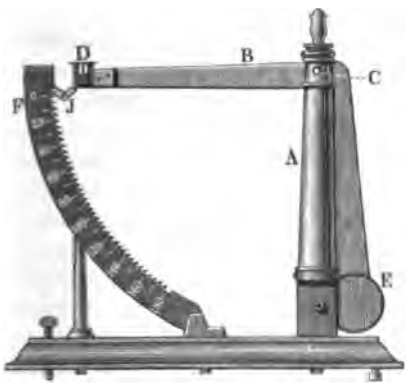
Fig. 100.



a) Directe Bestimmung der Hubhöhe. Der in der Pulverfabrik von Mayr in der Nähe von Graz früher angewendete Apparat Fig. 100, mit dem Ref. selbst mehrfach gearbeitet hat, besteht aus zwei vertical stehenden Leitschienen *B B*, die auf einer Unterlage *A*, einem Holzkästchen, befestigt und oben durch den Steg *C* zusammengehalten sind. Auf diesen Schienen gleitet ein schweres Eisenstück *D*, mit einem Leitstabe *E* verbunden, leicht nach aufwärts, das Zurückfallen wird durch den auf dem Stege *C* befestigten Sperrkegel *f* verhindert, der in die Zähne des Leitstabes eingreift und den man auslösen muss, um das Gewicht herunter zu lassen. Die Pulverladung, am besten 1 *g*, bei kräftigeren Explosivmitteln vielleicht $^1/_2$ *g*, wird in einem kleinen dickwandigen Probirmörser *O* untergebracht, der mit einem vier-

kantigen Zapfen in eine Aussparung des Bodenbrettes eingesetzt wird, die zwischen den beiden Leitschienen gelegen ist. Durch ein seitliches Zündloch wird beim Laden zuerst eine sogenannte Stoppine[1]) eingeschoben, darauf die Pulverladung hineingegeben, und, falls diese den Mörser nicht ganz füllt, eventuell noch ein Baumwollpfropf aufgesetzt. Auf dem eingesetzten Mörser ruht das Gewicht mit einer kreisrund abgedrehten Fläche. Sobald nun durch die Stoppine sich das Pulver entzündet, wird das Gewicht auf eine gewisse Höhe geschleudert, dort aber durch den im Moment des Stillstehens des Gewichtes einfallenden Sperrkegel festgehalten. Jedem Sperrzahn gegenüber befindet sich ein Strich der Gradabtheilung, welche die Intensität der Pulverwirkung ergiebt. Wenn das Gewichtsstück z. B. 5 kg wöge und jeder Grad 1 mm Höhe hätte, so würden 200° der Arbeitsleistung von 1 kgm entsprechen.

Fig. 101.



b) Die Wagner'sche Pulverprobe, Fig. 101, beruht auf Reactionswirkung. Zwischen zwei Säulen *A* ist ein Winkelhebel *B* mittelst seiner Achse *C* auf zugerundeten Schneiden drehbar eingesetzt. Auf dem horizontalen Arme desselben ist der kleine Probirmörser *D*, in eine Hülse eingeschoben, befestigt; der verticale Arm trägt dagegen ein schweres linsenförmiges Gewicht *E*. Der horizontale Arm bewegt sich längs des Quadranten *F*, mit Sperrzähnen und Gradeintheilung. In diese Zähne fällt der neben dem Probemörser hängende Sperrkegel *J* ein und hindert das Zurückgehen des Winkelhebels. Die abgewogene Pulverladung wird in den Probirmörser gebracht und durch eine von oben eingeschobene Stoppine entzündet. Der Rückstoss hebt durch Vermittelung des Winkelhebels das Gewicht auf eine bestimmte Höhe, die am Gradbogen abgelesen wird.

c) Von diesen rein empirischen Proben erwähnt Ref. noch die von Melsens, bei welcher der Pulvermörser auf die Platte eines Metallaräometers mit grossem Schwimmgefäss aufgesetzt und die Pulverleistung aus der Tiefe, bis zu welcher der Aräometerstiel durch den Rückstoss eintaucht, beurtheilt wird; ferner die Federprobe, bei welcher der Lauf einer kleinen Pistole sich an den einen Arm einer zangenartig gebogenen Feder, die Mündung an den anderen Arm stützt, und so Stoss und Rückstoss in

[1]) Dies ist ein starker Baumwollen- oder Wollenfaden, der zuerst mit einer concentrirten Salpeterlösung gekocht, dann mit feingeriebenem Pulverbrei eingerieben und getrocknet ist. Die Stoppine muss hinreichend steif sein, um beim Einschieben ins Zündloch nicht umzuknicken.

der Oeffnung der Feder gleichzeitig zur Wirkung kommen. — Alle diese empirischen Pulverproben sind nur zur Vergleichung von einander in der Explosionsart sehr nahestehenden Producten, also z. B. zur Controle der Fabrikation eines und desselben Pulvers geeignet, wo man darauf sieht, dass es bei demselben Gewicht stets gleichviel „schlägt". Sie lassen sofort im Stich, wenn es sich z. B. um die Vergleichung eines rasch und eines langsam verbrennenden Pulvers handelt. Letzteres wird z. B. im Wagner'schen Apparate sehr wenig wirken, weil die Gase mit geringer Geschwindigkeit aus der weiten Mörsermündung entweichen und daher geringen Rückstoss verursachen.

d) Wesentlich rationeller ist die Anwendung des ballistischen Pendels. Aus einem kleinen Geschütz wird mit einer bestimmten Pulvermenge eine Kugel von bekanntem Gewicht gegen ein vielmal schwereres Pendel, d. h. einen an eisernen gekreuzten Stangen aufgehängten schweren Holzblock, der mit einer dicken Eisenplatte an der Vorderseite bedeckt ist, abgeschossen. Die auftreffende Kugel bringt das Pendel zum Ausschwingen; die Höhe, welche es erlangt, wird durch eine daran befestigte Spitze in einer mit Wachs gefüllten, gebogenen Rinne eingezeichnet. Man kann als Wirkungsgrösse des Schusses die Masse des Pendels und der Kugel multiplicirt mit der erreichten verticalen Höhe annehmen, man kann aber auch aus dieser Höhe die Geschwindigkeit, mit der sich die vereinigten Massen im Moment des Auftreffens bewegten, und daraus die Geschwindigkeit der Kugel berechnen. Aufsteigende und fallende Körper haben bekanntlich in jedem Punkte ihrer Bahn dieselbe Geschwindigkeit. Die Gesetze des freien Falles lehren aber auch, aus dem durchfallenen Raume s die Endgeschwindigkeit v abzuleiten mit Hülfe der bekannten Constante $g =$ 9,8 m, der Fallgeschwindigkeit am Ende der ersten Secunde. $v = \sqrt{2gs}$.

Beispiel. Das Pendel wiege 498 kg, die Kugel 2 kg; ihre Massen zusammen 500 kg, das Pendel steige auf 0,205 m Höhe, so ist die Wirkungsgrösse 102,5 kgm, die Geschwindigkeit der vereinigten Massen aber $\sqrt{2 \,.\, 9{,}8 \,.\, 0{,}205} = \sqrt{4{,}018} = 2 \,.\, 004$ Meter per Sec.; die der Kugel vor dem Auftreffen war daher 500 m per Secunde. Anstatt die Kugel auf das Pendel einwirken zu lassen, kann man auch das Geschütz pendelartig aufhängen und aus dem Rückstoss nach obigen Angaben die Wirkungsgrösse berechnen.

e) Im Princip mit dem ballistischen Pendel übereinstimmend, indessen ungemein viel handlicher und sehr sinnreich, auch zur gleichzeitigen Ermittelung der höchsten Gasspannung construirt, ist die Pulverprobe von Uchatius. Ref. giebt den Apparat nach den neuesten Verbesserungen, wie er derzeit im Laboratorium des technischen Militärcomités in Wien in regelmässiger Anwendung steht.

In Fig. 102 ist A ein fester Tisch, auf dem der Apparat mittelst seines Dreifussträgers festgeschraubt ist. Auf der Bodenplatte ist vertical stehend eine kräftige Säule B angeschraubt. Daneben steht ein gezo-

gener Pistolenlauf *C*, in welchem die Pulverladung zur Entzündung kommt. Er lässt sich am unteren Ende durch einen excentrischen Hebel *D* festklemmen und wird ausserdem an seinem oberen, etwas abgedrehten Ende

Fig. 102.

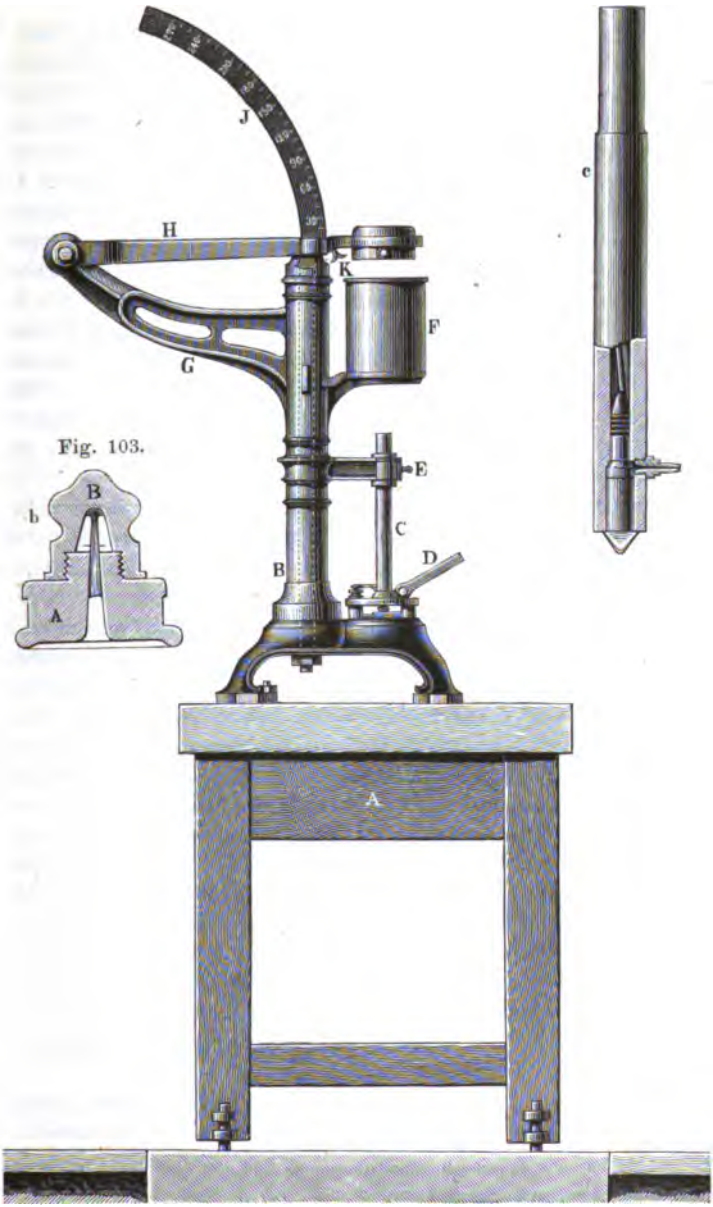


Fig. 103.

Fig. 104.

durch einen horizontalen Arm *E* der Säule *B* in genau verticaler Stellung erhalten.

Statt des gewöhnlich gebrauchten Pistolenlaufs kann auch ein gleichfalls gezogener Musketenlauf angewendet werden, in welchem Falle natürlich Säule *B* entsprechend verlängert werden muss. An der Säule *B* ist ferner ein zweiter kurzer Arm angebracht, der eine in der Mitte durchbohrte Metallscheibe und ein cylindrisches Blechgefäss *F* trägt. Die Durchbohrung lässt zwar die Kugel, nur wenig indessen vom Pulvergasstrome hindurch; das Blechgefäss dient zum Auffangen etwa zurückspritzender Kugelfragmente. Die Säule *B* trägt weiter noch einen dritten, langen und kräftigen Arm *G*, an dessen Ende mittelst einer in Lagern liegenden Achse der Receptorarm *H* drehbar angebracht ist. Dieser hat die Rolle des ballistischen Pendels zu spielen. Er trägt an seinem freien Ende den Receptor für die Kugel, der in Fig. 103 in etwas grösserem Maassstabe und im verticalen Durchschnitt gegeben ist. Derselbe besteht aus einem Untertheil *A* von bestem Gussstahl, schlank conisch durchbohrt, und dem abschraubbaren Obertheil *B*; die Kugel muss, indem sie sich durch die Bohrung durchdrängt, ihre ganze Arbeitsgrösse an den Receptor abgeben. Die deformirte Kugel wird durch Abschrauben von *B* entfernt. Der Receptorarm umfasst den Receptor am Untertheile zangenartig. Der Receptor wiegt 3,17 Pfund [1]).

An der Säule *B* ist endlich noch der Quadrant *J* angebracht, mit Sperrzähnen am convexen Bogen. Er wird vom Receptorarm gabelartig umfasst. Der Sperrkegel *K* endlich verhindert das Zurückfallen des durch den Schuss nach aufwärts bewegten Receptorarms. Der Lauf (s. Fig. 104) ist ein gussstählerner gezogener Pistolenlauf mit einem Zündhütchenpiston, oben etwas abgedreht, um den oberen Halter überzuschieben. Es ist ein Hinterlader, die Kugel ein Ogivalgeschoss mit Führungsringen, aus Blei gepresst und genau von 400 Gran, besser 25 g Gewicht. Nachdem der Lauf sorgfältig ausgewischt, wird die Kugel von hinten mittelst einer Art kurzen Ladestocks bis zum Anfange der Züge eingeschoben und fest in die Züge eingetrieben. Darauf kommt die sehr genau abgewogene Pulverladung (14 Gran, besser wohl 1 g); sie reicht bis zur Erweiterung der Bohrung. Der Abschluss erfolgt durch Einführen eines gut eingeschliffenen Stahlstempels von $^1/_4\square''$ Querschnitt (178 qmm), der an seinem nach aussen gewendeten Ende in einen Meissel ausläuft, dessen Schneide halbmondförmig gekrümmt ist und durch zwei unter einem Winkel von 60° gegen einander geneigte Flächen gebildet wird. Die Schneide ruht auf einem eben abgehobelten Streifen von gegossenem Zink, etwa 2″ breit, 0,416″ dick und 5″ lang. Er ist in der Hauptzeichnung angedeutet.

Nachdem der geladene Lauf an seinen Platz gebracht, festgestellt und mit Zündhütchen versehen ist, erfolgt das Abfeuern mittelst eines

[1]) Das Wiener Pfund hat 560 g.

gewöhnlichen am Gestell angebrachten Flintenschlosses, welches in der Zeichnung weggelassen wurde. Man zieht den Hahn mittelst einer Schnur von einem Nebenlocale aus ab, um vor jedem Unfall sicher zu sein. Die Kugel trifft den Receptor, theilt diesem ihre Bewegung mit und hebt ihn auf eine bestimmte Höhe, auf der er durch das Einfallen der Sperrklinke festgehalten wird. Man hat dann nur die empirische Gradabtheilung abzulesen. Wäre der Arm gewichtslos oder sein Gewicht gegen den des Receptors zu vernachlässigen, so könnte man die Wirkungsgrösse des Pulvers direct aus den bekannten Gewichten des Receptors und der Kugel und der erreichten verticalen Hebung ableiten, und nach oben gegebener Formel wieder umgekehrt die anfängliche Kugelgeschwindigkeit berechnen. Uchatius hat es vorgezogen, durch den Versuch selbst die den erreichten Graden entsprechende Kugelgeschwindigkeit zu bestimmen. Hierzu wurde der Apparat umgelegt, so dass der Lauf horizontal stand, und der Receptor entfernt. Es stand eine Dampfmaschine zu Gebote, die einen sehr regelmässigen Gang hatte. Durch Regelung des Dampfzutritts konnte man es leicht dazu bringen, dass ihr Schwungrad hundertmal per Minute umlief, was sich leicht durch einen Tourenzähler oder ein Secundenpendel erkennen liess. An der Peripherie des Rades, senkrecht zu dessen Ebene war ein Ring von steifem Papier befestigt. Bei stillstehendem Schwungrade muss die abgefeuerte Kugel diesen Papierring an zwei auf demselben Durchmesser liegenden Pnnkten durchbohren [1]). Wenn aber derselbe Versuch während der Umdrehung des Rades wiederholt wird, dreht sich der Ring, während die Kugel den Raum längs des Durchmessers durcheilt, etwas weiter. Zieht man vom ersten Kugelloche einen Durchmesser, so ergiebt sich ein Abstand von dem zweiten Kugelloche, der als Maass der Zeit dienen kann, welche die Kugel zum Durchlaufen des Durchmessers braucht. Das Schwungrad habe 5 m Durchmesser, also 15,7 m Umfang, oder bei 100 Umdrehungen per Minute eine Peripheriegeschwindigkeit von 26,16 m per Secunde. Der gefundene Abstand sei 0,25 m, welchen Raum die Schwungradsperipherie in 0,00955 Secunden durchläuft; dieselbe Zeit braucht aber auch die Kugel zum Durcheilen des Durchmessers von 5 m; sie hat also eine Geschwindigkeit von 522 m per Secunde. Man könnte nach diesen Daten die Eintheilung des Quadranten gleich in Metern der Kugelgeschwindigkeit ausdrücken. Man zieht es vor, umstehende Tabelle, die durch zahlreiche Versuche festgestellt wurde und die abgekürzt mitgetheilt ist, anzuwenden.

---

[1]) Die Kugel geht bekanntlich durch die gleichzeitig darauf wirkende Schwerkraft in einer Parabel. Diese kleine Abweichung lässt sich leicht in Rechnung ziehen.

Grade des Apparates	Kugelgeschwindigkeit in Fuss[1]) per Secunde	in Meter
30	395	124,8
40	452	192,9
50	510	161,2
60	567	179,2
70	612	193,4
80	643	203,2
90	673	212,7
100	704	222,5
150	826	261,1
200	920	290,8
250	991	312,9
270	1020	323,2

Die grösste Differenz betrug bei 50 Schüssen 2,7 Proc. der Geschossgeschwindigkeit.

3) *Brisanzbestimmung.* Diese, gleichzeitig mit der Pulverprobe ausgeführt, erfolgt durch Abmessen der Kerbenlänge, welche der vom Gasdruck nach abwärts getriebene Meissel hervorgebracht hat. Auf einer ähnlichen Platte hat man mit demselben Meissel durch allmälig steigende Belastung mittelst eines Hebels Kerben in verschiedener Länge erhalten. Zur Prüfung des Zinks bedient man sich eines Fallwerks, das auf den durch eine Metallkappe geschützten Meisselkopf herabfällt. Man kann statt dessen auch den Meissel direct in den Fallklotz einsetzen. Derselbe gleitet zwischen zwei Säulen, die mit einer Fuss- oder Metertheilung versehen sind. Der Fallklotz wiegt sammt eingesetztem Meissel 1 kg; aus 12″ = 30 cm Höhe herabfallend, muss er eine Kerbe von 0,475 bis 0,480″ = 1,188 bis 1,220 cm Länge ergeben, wenn das Zink die richtige Härte besitzt.

Bei ruhender Last	Kerbenlänge	Gasspannung
4 Ctnr.	0,200″	125 Atmosph.
14 „	0,425″	438 „
24 „	0,580″	815 „
34 „	0,660″	1066 „
54 „	0,860″	1693 „
58 „	0,900″	1819 „

Diese Meisselbrisanzprobe ist von Rodman in Amerika auch zur Prüfung der Gasspannung in Geschützen angewendet worden, indem in diesen am Stossboden und an den Seitenwänden Bohrungen hergestellt und durch Meissel verschlossen wurden. Noble und Abel wendeten bei gleichen Versuchen die sogenannten Crusher-Apparate an, bei welchen

1 Oesterr. Fuss = 0,31611 Meter.

ein weicher Kupfercylinder zwischen einem in die betreffende Bohrung eingeschliffenen Bolzen und einer eingeschraubten Widerlagsplatte mehr oder weniger zusammengedrückt wird. Indem man die Höhenverminderung misst und mit der durch directe Belastung erhaltenen vergleicht, erhält man ebenfalls die Gasspannung. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Spannung keineswegs am Stossboden am grössten ist, sondern bis auf ca. $^1/_4$ der Lauflänge zu- und von da erst wieder abnimmt. Es entspricht dies der rasch zunehmenden Verbrennung des Pulvers und der Raumvermehrung durch das in Bewegung gesetzte Geschoss.

Messung der Wirkung. Bei Explosivmitteln wie Dynamit etc. sind solche Spannungsmessungen nicht gut möglich; man begnügt sich mit Vergleichung der Wirkung, welche eine Dynamitpatrone auf ihre Unterlage, eine hohl gelegte Blechscheibe, ausübt, indem man die so gebildete Höhlung mit Quecksilber ausmisst. Man kann die Blechscheibe direct am Rückstosspendel anbringen und so gleichzeitig die Propulsivkraft annähernd ermitteln. Die österreichische Genietruppe bestimmt die Brisanz des Dynamits, indem sie die Zusammendrückung eines Bleicylinders durch die Probeladung misst, dessen Höhe dadurch von 20 mm auf 8 bis 13 mm vermindert wird.

Chronoskopische Proben. Schon bei der Uchatiusprobe sind die Versuche erwähnt, die empirischen Grade in Anfangsgeschwindigkeiten der Kugel zu verwandeln. Durch die in neuerer Zeit ermöglichte Messung minimaler Zeittheilchen ist die directe Bestimmung der Kugelgeschwindigkeit die beliebteste Methode geworden, um den Wirkungswerth des Pulvers, den Einfluss der Körnung, der Lademethode, der Geschossform zu ermitteln und auf einfach vergleichbare Zahlen zurückzuführen. Diese grösstmögliche Anfangsgeschwindigkeit der Kugel bedingt wesentlich ihre Wirksamkeit als Zerstörungsmittel z. B. gegen Panzerplatten, die Länge und Rasanz der Flugbahn u. s. w.

Die Bedeutung der Anfangsgeschwindigkeit geht auch aus der Formel für kinetische Energie $\frac{mv^2}{2g}$ hervor, da diese Grösse im Verhältniss des Quadrats der Geschwindigkeit wächst. Eine Kugel von 20 kg mit 500 m Geschwindigkeit den Lauf verlassend, hat $\frac{20 . 500^2}{19{,}0} = 255\,102$ kgm oder 255 Metertonnen kinetische Energie, die als potentielle Energie im Pulver aufgespeichert war. Es kann hier nicht ausführlich auf die Construction der zahlreichen Chronoskopen mit Zeiger oder Chronographen mit bleibenden Zeitmarken eingegangen werden; es seien nur kurz die Principien, welche bei den verschiedenen Chronographen in Anwendung kommen, berührt. Die Zeitmarken werden fast ausschliesslich durch Vermittelung des galvanischen Stromes, vor Allem durch den Inductionsfunken erzeugt. Dieser entsteht, sobald die Kugel den dazu gehörigen inducirenden Strom momentan oder bleibend unterbricht, in-

dem sie z. B. einen über die Mündung gespannten Draht zerreisst, oder durch ein Drahtgitter durchschlägt, über welches ein zusammenhängender Leitungsdraht gespannt ist, oder endlich einen mit Papier bespannten leichten Rahmen für einen Moment von der Contactstelle abhebt, derselbe schliesst dann, sofort zurückfallend, den Strom wieder, ehe die Kugel die nächste Scheibe passirt. Man spart durch diese und analoge Einrichtungen die Anschaffung zahlreicher kostspieliger Inductionsapparate.

Der eine Poldraht des inducirten Stromes läuft in einen zugespitzten, in ein Glasrohr eingeschobenen Platindraht aus, der andere ist mit einer Metallwalze in Verbindung gesetzt, die unterhalb des fixirten Platindrahtes mit grosser, aber durchaus regelmässiger Peripheriegeschwindigkeit rotirt. Ihre Oberfläche ist entweder polirt, oder mit einem berussten Papier oder endlich mit einer Zinnfolie überzogen, auf die eine rothgefärbte Gelatine mit darüber gelegter Russschicht aufgetragen ist. Auf dem blanken Metall bewirkt der Funken einen Oxydationsfleck, den Russ brennt er weg und legt ausserdem die Zinnschicht bloss, die als weisses Pünktchen in einem rothen Hofe erscheint und ein sehr genaues Ablesen gestattet. Das Ablesen wird mittelst Loupe und Fadenkreuz vorgenommen. Der Abstand der successiven Marken von einander ist das Maass der Flugzeiten zwischen der Kanonenmündung, der ersten und den folgenden Scheiben, deren Abstände natürlich bekannt sind.

Die rasche Rotation wird durch ein aus fünf und mehr Rädern mit Umsetzung ins Schnelle bestehendes Räderwerk bewirkt, das durch ein schweres Gewicht in Bewegung gesetzt wird, sobald man eine Sperrung aushebt. Als Regulator dient hier am besten ein stellbarer Windfang; ausserdem kann ein Kugelregulator angebracht sein, der bei zu schneller Drehung eine Bremsvorrichtung in Thätigkeit setzt. Sehr zweckmässig ist es zur Controle der Umdrehungszahl, sobald die volle Geschwindigkeit erreicht ist, mit einer der langsam gehenden Achsen ein Zeigerwerk zu kuppeln. Bei Siemens' Chronographen dient statt dessen der Klang einer kleinen Feder, die nach je hundert Umdrehungen der Markirscheibe angeschlagen wird. Es ist dann leicht, die Zahl dieser Schläge mittelst eines Secundenpendels zu controliren. Das Ablesen der Abstände zwischen den Funkenmarken wird wesentlich erleichtert, wenn man die Scheibe entweder mit einer Gradtheilung versieht, oder sie mit einer zweiten Rädercombination verbindet, die eine Umsetzung ins Langsame bewirkt. Wird diese nach dem Experiment eingerückt, so erzielen z. B. hundert Umdrehungen des treibenden Rades nur eine Umdrehung der Markirscheibe. Wird nun das treibende Rad mit einer Theilung in 100^0 versehen, so entspricht ein solcher Grad $\frac{1}{100.100.100} = 1$ Milliontel Secunde auf der Markirscheibe. Selbst die Geschwindigkeit der Kugel im Lauf, die Veränderung, welche dieselbe mit der Zunahme der Gasspannung erleidet, ist bei Kanonen wie bei Kleingewehr auf diese Art chronographisch ermittelt worden.

Noble führt zu diesem Ende den U-förmig zusammengebogenen Leitungsdraht durch seitliche Bohrungen soweit in die Seele des Geschützes ein, dass derselbe vom vorbeipassirenden Geschoss abgeschnitten wird.

Siemens führt durch zwei gegenüberstehende Bohrungen isolirte Drähte ein, deren Kautschuküberzug durch die Kugel abgestreift wird, worauf die Kugel selbst die Leitung zwischen der äusseren und inneren Belegung einer Leidener Flasche herstellt und so den Markirungsfunken hervorruft.

Brett's Chronograph macht das schwere Treibgewicht, das den ganzen Rädersatz in Bewegung setzen muss, entbehrlich. Ein leichtes Uhrwerk versetzt ein sogenanntes conisches Pendel in Umdrehung, das einmal per Secunde eine feststehende Metalltrommel von 1 m Umfang umkreist. Der Funken springt zwischen einem durch das Pendel mitgeführten Zeiger und der Trommel über. Die darauf angebrachte Theilung erlaubt es, die Funkenabstände bis auf 1 mm abzulesen und bis auf $^1/_{10}$ zu schätzen, so dass man $^1/_{10000}$ Secunde bestimmen kann. Bei jeder Umdrehung wird die Trommel etwas gesenkt, so dass man auch Flugzeiten über 1 Secunde messen kann.

Le Boulengé benutzt das Abfallen des Ankers von einem Elektromagneten, sobald der Strom unterbrochen wird. Der Anker ist ein vertical herabhängender Stab, dessen unteres Ende eine Zinnhülse trägt. Ein zweiter Elektromagnet trägt ein Gewicht, welches beim Auftreffen auf seine Unterlage eine Feder auslöst, die beim Vorschnellen mittelst einer feinen Schneide eine Marke auf jener Zinnhülse erzeugt. Die erste Marke wird durch gleichzeitige Unterbrechung der beide Elektromagnete umkreisenden Ströme mittelst eines Tasters erzeugt. Die zweite Marke erhält man, indem der erste Elektromagnet den Ankerstab abfallen lässt, sobald sein über die Kanonenmündung gespannter Leitungsdraht zerrissen wird, während dies beim Gewichtselektromagneten durch das Zerreissen des Scheibendrahtes geschieht. Die zweite Marke liegt höher; der Abstand beider wird vom Stabe in der Zeit durchfallen, welche die Kugel von der Mündung bis zur Scheibe brauchte. Aus der Fallhöhe berechnet sich die Fallzeit in bekannter Art. Die Messungen haben mittelst der angeführten und anderer Apparate jetzt eine solche Genauigkeit erreicht, dass die gefundenen Kugelgeschwindigkeiten per Secunde kaum um Meter differiren.

2) Ersatz für Schiesspulver.

Uebersicht. Bei Untersuchung dieser Stoffe hat man sowohl auf die Bestandtheile des Schiesspulvers (Kaliumnitrat, Kohle, Schwefel) als auch auf die verschiedenen Ersatzmittel derselben Rücksicht zu nehmen.

Das Kaliumnitrat kann ersetzt sein durch Natriumnitrat, Bariumnitrat oder Kaliumchlorat. Der Schwefel fehlt häufig ganz, die Explosivsubstanz kann dann als Ersatz die vom Referenten vorgeschlagenen Stoffe: Kaliumxanthogenat oder benzolsulfosaure oder phenolsulfosaure Salze enthalten. Die Holzkohle kann vertreten sein durch Braun- oder Steinkohlenpulver, Kienruss, Harz, Petroleum, Holzspähne, welche letztere theils mit Salpeter- oder Kaliumchloratlösungen gekocht, theils mittelst Schwefelsäure und Salpetersäure nitrirt sind. Galläpfel, Gerbstoff, gerbstoffhaltige Rinden, ausgelaugte Lohe, Kaliumferro- und Kaliumferricyanid, endlich Rohrzucker dienen gleichfalls als Ersatzmittel der Kohle. Prüfungen auf Innigkeit der Mischung, Dichte der Masse, auf die durch die Explosion gelieferten Producte sind bisher nicht durchgeführt und auch von untergeordnetem Interesse.

Ausführung der Analysen. Qualitative Untersuchung. Zur Vorprobe wird eine kleine Menge des Surrogatpulvers angezündet. Die Farbe der Flamme, die Heftigkeit der Explosion, die Beschaffenheit des Rückstandes liefern schon einige Andeutungen. So deutet eine gelbe Flamme auf Natriumnitrat, eine grünliche auf Bariumnitrat, eine heftige, schlagartige Explosion auf Kaliumchlorat, ein Eisengehalt des Rückstandes auf Ferrocyanverbindungen u. s. w. hin.

Eine weitere Probe laugt man mit kaltem, dann mit kochendem Wasser aus und dampft das Filtrat zur Trockne ab, worauf man ein Theilchen des Rückstandes auf dem Platinspatel zum Schmelzen erhitzt. Tritt dabei eine Verpuffung ein, so ist neben den Sauerstoffträgern (Nitraten, Chloraten) auch eine lösliche verbrennliche Substanz vorhanden. Zeigt der Glührückstand einen Schwefelsäuregehalt, der vorher nicht vorhanden war, so muss entweder ein Xanthogenat oder eine der angeführten Sulfoverbindungen beigemischt sein. Ersteres wird an dem gelben Niederschlag mit Kupfersalzen, letztere durch die violette Färbung mit Eisenchlorid erkannt. Fehlt die Schwefelsäurereaction, so ist auf Gerbstoff, Zucker und Ferrocyanverbindungen zu untersuchen. Den Zucker kann man durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure, Zusatz von alkalischer Kupfertartratlösung und gelindes Erwärmen an der Bildung von rothem Kupferoxydul erkennen. Gerbstoff wird durch die Schwarzfärbung mit Eisensalzen, die Ferrocyanverbindungen werden durch Ueberführen in Berlinerblau erkannt. Schmilzt dagegen der Trockenrückstand der wässerigen Lösung ohne Verbrennungserscheinung, so sind nur die Sauerstoffträger zu berücksichtigen. Ein lebhaftes Aufschäumen, von entwickeltem Sauerstoff herrührend, das man am besten wohl in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen beobachtet, deutet auf die Gegenwart von Chloraten. Im Rückstande lässt sich dann durch Silbernitrat Chlorsilber fällen, während dies vor dem Schmelzen nicht möglich war. Fehlen Chlorate, so kann es sich nur um die verschiedenen Nitrate handeln. Bariumnitrat schmilzt schwer und hinterlässt nach dem

Glühen unschmelzbares und unlösliches Bariumcarbonat (die Kohlensäure entstammt der Flamme). Sicher wird es durch die Fällung mit Schwefelsäure erkannt. Natriumnitrat verräth sich durch die gelbe Flammenfärbung. Man verfehle nie, daneben auf Kaliumnitrat Rücksicht zu nehmen, da man dieses nur theilweise durch Natriumnitrat zu ersetzen pflegt. Die Reactionen mit Platinchlorid und Weinsäure lassen Kalium und damit Kaliumnitrat leicht nachweisen. Man versäume auch nicht, falls man Natronreaction gefunden, auf die Gegenwart von Natriumcarbonat und Natriumsulfat zu prüfen, da man dem Natriumnitrat geglühte Soda oder Natriumsulfat beimischen soll, um durch diese wasserbindenden Salze das allzugrosse Anziehen von Feuchtigkeit durch den Natriumsalpeter auszugleichen. Man findet auch wohl Recepte, welche Ammon-Calcium-Magnesiumnitrate in Vorschlag bringen, doch sind solche Zusätze wegen des raschen Feuchtwerdens dieser Salze kaum zu erwarten. Der sehr gebräuchliche Zusatz von pikrinsauren Salzen des Kaliums, Natriums, Ammons und Bariums wird leicht durch die Gelbfärbung der Lösung erkannt, die beim Erwärmen mit Schwefelammon, besser noch mit Cyankalium und Aetzkali sehr beträchtlich nachdunkelt. Seide und Wolle werden in der angesäuerten Lösung gelb gefärbt. Die Lösung der Pikrate schmeckt stark bitter. — Im Auswaschungsrückstande erkennt man den Schwefel leicht unter dem Mikroskop als gelbe Körnchen, ferner beim Erhitzen des Rückstandes an der Bildung eines blauen Flämmchens und dem Geruch nach schwefliger Säure, endlich, indem man den Rückstand mit wenig Kaliumhydroxyd kocht, abfiltrirt und das gebildete Kaliumsulfid durch eine alkalische Bleilösung oder durch Nitroprussidnatrium nachweist.

Die verschiedenen Kohlenarten kann man durch das Verhalten beim Erhitzen einigermaassen unterscheiden. Stein- und Braunkohle geben beim Erhitzen auf dem Spatel eine etwas leuchtende Flamme, auch im Glasröhrchen Theertröpfchen; der Rückstand bei ersterer verglimmt schwer, bei letzterer leicht. Holzkohle und Kienruss brennen leicht weg, letzterer lässt sich durch Abschlämmen isoliren. Die Gegenwart von Holzspähnen erkennt man durch die Loupe, ebenso die von Rinde, Galläpfeln, Lohe, deren Gerbstoffgehalt schon in der Lösung nachgewiesen wurde. Wenn die Holzspähne auch nach dem vollkommenen Auswaschen beim Erhitzen rasch verbrennen, so hat man nitrirte Holzspähne vor sich. Ein Gleiches findet statt, falls etwa Collodium- oder Schiesswolle einem Surrogate beigemischt worden wäre.

Petroleumzusatz verräth sich durch den Geruch des Pulvers. Harze kann man durch Ausziehen des Auswaschrückstandes mit warmem Alkohol in Lösung bringen; etwa beigemischtes Nitroglycerin liesse sich durch Aether am leichtesten extrahiren, geht indessen auch in die alkoholische Lösung über.

Quantitative Analyse. Diese muss mit dem Trocknen beginnen. Dann ist mit Wasser vollkommen auszuziehen und die Lösung zur Trockne zu bringen, der Rückstand auf gewogenem Filter zu sammeln und nach dem Trocknen zu wägen. — Die vorhandene Salpetersäure kann man am besten nach der Pelouze'schen Methode (Zersetzen mit abgemessener Menge titrirter Eisenchlorürlösung und Rücktitriren mit Kaliumpermanganat) bestimmen, vorausgesetzt, dass nur Nitrate vorliegen. Ist Kaliumchlorat beigemengt, so reagirt dies ebenfalls auf Eisenchlorür nach der Formel $6\,FeCl_2 + KaClO^3 + 6\,ClH = 6\,FeCl^3 + KaCl + 3\,H^2O$. Wenn man nach der gemeinsamen Bestimmung des freien Sauerstoffs in den Nitraten und Chloraten eine neue Probe des Rückstandes so lange schmilzt, bis aus dem Kaliumchlorat Kaliumchlorid gebildet ist und nun das letztere z. B. nach Mohr mit titrirter Silberlösung und Bikaliumpyrochromat als Indicator bestimmt, so kann man durch Combination beider Bestimmungen die Salpetersäure und Chlorsäure berechnen. Barium und Kalium werden in gewöhnlicher analytischer Art bestimmt, das Natrium als Rest. Die Schwefelbestimmung fällt mit der beim eigentlichen Pulver erwähnten zusammen. Kaliumxanthogenat kann als Kupfersalz aus essigsaurer Lösung gefällt werden. Auch der Gerbstoff lässt sich so bestimmen. Zucker lässt sich durch Polarisation, Ferrocyankalium in alkalischer Lösung durch titrirte Chamäleonlösung oder durch Fällen mit Eisenchlorid, Sammeln des Berlinerblaues, Glühen und Wägen des zurückbleibenden Eisenoxyds finden. (560 Gew.-Thle. Eisenoxyd entsprechen 579 Thln. krystallisirtem Ferrocyankalium.) — In Bezug auf die übrigen Gemengtheile muss man sich mit Schätzungen begnügen, bezw. Nachbildungen versuchen.

3) Feuerwerkssätze.

Aehnlich wie die Untersuchung der Pulversurrogatmischungen gestaltet sich die der verschiedenen Feuerwerkssätze. Bei ihnen ist weiter auf solche Substanzen zu achten, die wie Strontium- und Kupfersalze nur behufs der Färbung der Flamme zugesetzt werden, ferner auf metallische Spähne von Gusseisen, Stahl, Zink, Zinkamalgam, welche glänzende Funken liefern, auf Harze, die nur als Bindemittel dienen, endlich auf Antimonsulfid und Arsensulfid, die den Glanz der Flamme erhöhen.

Bei der Analyse wird man im Wesentlichen den oben angegebenen Gang einhalten können, den Rückstand von der Extraction mit Wasser durch Alkohol von Harz befreien und dann durch Schlämmen leicht die schweren Metallspähne sowie das Arsensulfür und Antimonsulfür isoliren.

4) Nitroglycerin.

Rohstoff. *Salpetersäure.* Diese wird meist in den Fabriken selbst dargestellt, hierin liegt die Garantie für die gewünschte Beschaffenheit. Die Säure darf nicht zu stark durch Untersalpetersäure gefärbt sein und soll 1,5 specif. Gewicht zeigen.

Schwefelsäure. Dieselbe wird als extra starke Säure aus chemischen Fabriken bezogen. Sie soll möglichst reines Schwefelsäurehydrat darstellen und muss mindestens ein specifisches Gewicht von 1,840 zeigen, könnte eventuell durch Zusatz rauchender Säure darauf gebracht werden. Ein allzugrosser Gehalt an Arsenverbindungen ist zu vermeiden und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die stark verdünnte Säure darauf zu prüfen.

Glycerin. Man benutzt zur Prüfung das Aräometer. Das Glycerin ist bei 31,2° B. oder 1,264 specif. Gewicht wasserfrei, man begnügt sich meist mit solchem von 30° B. oder 1,2505 specif. Gewicht. Auf Freisein von flüchtigen Fettsäuren, Kalk und Farbstoff wird hier wenig geachtet, doch arbeitet man mit reinem Material jedenfalls sicherer.

Betrieb, s. Erzeugniss.

Erzeugniss. Nitroglycerin. Dasselbe soll neutral reagiren und sich beim Stehen nicht verändern. Es erstarrt in der Kälte und siedet bei 184° C., explodirt aber bei 210 bis 240° C. mit furchtbarer Heftigkeit. Sein specif. Gewicht ist 1,100.

Zur Prüfung auf Reinheit pflegt man meist nur den Stickstoffgehalt zu bestimmen.

a) Bestimmung des Stickstoffs als Gas, nach Dumas. Ph. Hess in Wien giebt dazu folgende Vorsichtsmaassregeln.

Es werden höchstens 0,150 g Nitroglycerin in einem glattwandigen Glaskölbchen abgewogen und darin mit 15 bis 20 g fein geriebenem Kupferoxyd mittelst eines glatten Glasstabes innig gemischt. Das hinten rund zugeschmolzene Verbrennungsrohr enthält, vom geschlossenen Ende anfangend, 10 ccm Mononatriumcarbonat, Asbestpfropfen, 5 ccm grobkörniges Kupferoxyd, 15 ccm Gemisch, etwa 2 ccm Kupferoxyd zum Ausspülen des Kölbchens, 10 bis 15 ccm grobes Kupferoxyd, endlich 15 ccm im Wasserstoffstrome reducirte Kupferdrahtnetze. Es ist zweckmässig, auch das Gemisch vorn und hinten durch Asbestpfropfen abzusondern und durch Blechschirme die allzustarke Erhitzung abzuhalten. Man muss mindestens 3 Stunden auf die Verbrennung verwenden, so dass nur eine langsame Destillation des Nitroglycerins stattfindet. Es gelingt so die Analyse ohne Unfall in gewöhnlicher Weise zu Ende zu führen.

b) W. Hempel empfiehlt seine Methode der Verbrennung im luftleeren Raume, der durch eine Quecksilberluftpumpe erzeugt wird, wobei

man Wasser und Kohlendioxyd wägt, den Stickstoff aber als Gas erhält. Es ist richtig, dass dadurch am sichersten eine Explosionsgefahr vermieden wird.

Durch diese Dumas'sche Methode wird der Stickstoffgehalt zu 18,5 bis 18,9 Proc. gefunden, was mit der Formel des Trinitroglycerins übereinstimmt.

Um diese ziemlich umständlichen Verbrennungsanalysen zu vermeiden, sind diverse Methoden vorgeschlagen worden, die auf der Zersetzung des Nitroglycerins durch Kaliumhydroxyd unter Bildung von Kaliumnitrat beruhen.

c) Beckerhinn wägt 0,5 g Nitroglycerin in einem Kolben ab, setzt überschüssige alkoholische Normalkalilauge, z. B. 20 ccm, zu, erwärmt bis alles Nitroglycerin gelöst ist und titrirt das ungebundene Kali zurück. Jeder gesättigte Cubikcentimeter der Kalilauge entspricht 0,014 g Stickstoff. Er fand so 18,79 bis 18,68 Proc. Stickstoff. Leider scheint die Uebereinstimmung nur zufällig zu sein; wahrscheinlich bildet sich aus dem Alkohol Ameisensäure und Essigsäure, die einen Theil des Kaliumhydroxyds neutralisiren, während andererseits die Salpetersäure partiell bis zu Ammoniak reducirt wird.

d) Ph. Hess schlägt daher vor, lieber die gebildete Salpetersäure zu bestimmen. Er empfiehlt dazu die von Schultze verbesserte Schloesing'sche Methode, wobei durch Ueberschuss von saurem Eisenchlorür Stickoxydgas entwickelt, über Natronlauge aufgefangen und gemessen oder durch Luftsauerstoff und Wasser in Salpetersäure verwandelt und als solche acidimetrisch bestimmt wird. Vielleicht wäre es der Ammoniakbildung wegen am besten, die Lösung mit Zink und Eisenspähnen in alkalischer Lösung zu behandeln, um so auch die Salpetersäure in Ammoniak überzuführen und dieses nach dem Abdestilliren alkalimetrisch zu bestimmen. Bei diesen abgekürzten Proben wurden indessen häufig sehr abweichende Zahlen gefunden, bis auf 11 bis 12 Proc. N herab, diese Resultate müssen daher immer noch durch die elementaranalytische Bestimmung controlirt werden.

5) Dynamit und ähnliche Präparate.

Uebersicht. Im Dynamit bestimmt man die Infusorienerde und das Nitroglycerin, welch' letzteres etwa das dreifache Gewicht der ersteren ausmacht. Statt der Infusorienerde kann aber auch feinvertheilte Kreide, Thonmergel, die Asche von Bogheadkohle, ferner Cellulose, geschliffenes Holz, Sägespähne, Scheerwolle vorhanden sein. Man hat ferner auf Gemische von Nitroglycerin mit Schiesswolle und nitrirten Sägespähnen, auch auf Baritsalpeter und Kohlenpulver, endlich auf Sprengpulver, welche unter den Handelsnamen Schiesswolldynamit, Dualin, Lithofracteur in

Anwendung gebracht sind, Rücksicht zu nehmen. Die neueste Combination ist die Sprenggelatine, sie besteht aus 10 Proc. Collodiumwolle und 90 Proc. Nitroglycerin (auch bis 4 Proc. Kampher), welche sich zu einer durchscheinenden kautschukartigen Masse verbinden.

Die Untersuchung selbst. Bei allen diesen Präparaten ist die Bestimmung des darin enthaltenen Nitroglycerins am wichtigsten. Man zieht eine gewogene Menge des gröblich zerdrückten Präparates mit Aether, Holzgeist, auch absolutem Alkohol auf einem getrocknet gewogenen Filter aus, schüttelt das Filtrat, um Wasser und Spuren von Säure zu binden, mit etwas geglühter Potasche, giesst die klare Flüssigkeit in ein gewogenes Schälchen ab und spült die Potasche noch mit etwas frischem Lösungsmittel ab. Durch Verdampfen der Lösung bei sehr mässiger Temperatur erhält man das Gewicht des reinen Nitroglycerins.

Sollte dem Präparate etwas Harz beigemischt sein, so wird sich dies ebenfalls lösen, es kann aber durch Schütteln mit einer Potasche- oder Sodalösung beseitigt werden.

Den Rückstand behandelt man mit warmem Wasser, wodurch die etwa vorhandenen Nitrate abgeschieden und in bekannter Art bestimmt werden. Eine mikroskopische Untersuchung des nunmehr bleibenden Rückstandes zeigt, ob Holzkohle, Scheerwolle, Holzspähne, Cellulose, Schiesswolle, nitrirte Holzspähne vorhanden sind, dieselben verbrennen beim Glühen des Rückstandes, falls nitrirte Holzspähne vorliegen, unter raschem Verpuffen.

Von den mineralischen Beimischungen charakterisirt sich die Infusorienerde durch die mikroskopischen Panzer der Diatomeen auch dadurch, dass sie sich leicht in kochendem Alkali löst und daraus durch Zusatz von Salzsäure und Ammoniak gallertartig gefällt wird. Kreide verräth sich durch Aufbrausen beim Uebergiessen mit verdünnten Säuren und kann als Calciumoxalat oder acidimetrisch bestimmt werden. Kaolin und Bogheadkohlenasche geben sich beim Aufschliessen mit Soda durch ihren Gehalt an Thonerde zu erkennen.

6) Schiessbaumwolle.

Uebersicht. Schiessbaumwolle (Cellulose-Trinitrat) zeichnet sich durch die heftige Verbrennung und die fast vollkommene Unlöslichkeit in einem Gemisch von Aether und Alkohol aus. Es findet sich in derselben ausserdem Collodiumwolle (Cellulose-Binitrat); diese letztere verbrennt mit geringerer Energie, ist leicht im Alkohol-Aether-Gemisch zu einer filtrirbaren Flüssigkeit löslich, die zu einem glasklaren Collodiumhäutchen austrocknet. Endlich findet sich in dem käuflichen Präparate unveränderte

Cellulose. Schiess- und Collodiumwolle werden durch alkalische Zinnoxydullösung zu Cellulose reducirt.

Die Untersuchung selbst. Zur unmittelbaren Bestimmung könnte man eine Probe direct, eine andere nach dem Ausziehen mit Aether-Alkohol der Reduction unterwerfen, und so durch diese indirecte Analyse alle drei Gemengtheile bestimmen. Da die organisirten Baumwollfasern durch die Nitrirung schichtenweise von aussen nach innen angegriffen werden, ist ein solches gleichzeitiges Vorkommen nicht unmöglich.

Die directe Stickstoffbestimmung nach Dumas ist vielfach durchgeführt worden. Vor Allem ist dazu nöthig, die Schiesswolle durch Zerschneiden auf das Feinste zu vertheilen, um sie innig mit dem Kupferoxyd mischen zu können. Die Verbrennung wird trotzdem etwas heftig verlaufen, da eine allmälige Verdampfung, wie beim Nitroglycerin, nicht möglich ist. — Die Methoden der directen Salpetersäurebestimmung, die beim Nitroglycerin erwähnt wurden, leiden an denselben Ungenauigkeitsursachen. Durch Ausziehen der Schiesswolle mit Wasser ist ein etwaiger Zusatz von Nitraten, Chloraten, endlich ihre von Lenk empfohlene Präparation mit Wasserglas nachzuweisen.

7) Pikrinsäure.

Uebersicht. Die Pikrinsäure, $C^6H^3(NO_2)^3O$, meist als Kalium- oder Natriumsalz angewendet, bedarf zu ihrer vollständigen Verbrennung stets eines Zusatzes von oxydirenden Salzen. Durch grössere oder geringere Mengen von Kaliumnitrat oder -Chlorat kann man ihre Wirkung von einem kräftigen Propulsiv- bis zu einem sehr energischen, aber auch gefährlichen, durch Stoss explodirenden, Sprengmittel variiren lassen.

Die Untersuchung selbst. Man erkennt solche Pikratpulver leicht an der gelben Farbe und dem bitteren Geschmack. Bringt man sie in Lösung, so kann man damit nach Zusatz von etwas Schwefelsäure thierische Fasern schön gelb färben. Durch Einwirkung von Reductionsmitteln, z. B. Ammonsulfid, auch Kaliumcyanid, vertieft sich die Farbe sehr, bis ins Rothbraune.

Schwieriger erscheint die quantitative Bestimmung. Vielleicht könnte man nach der Huss'schen Salpeterprobe aus einer abgewogenen Pulvermenge mit einer fünfundzwanzigfachen Menge kochenden Wassers das Pikrat auflösen und dann den Temperaturgrad ermitteln, bei dem sich die ersten Krystalle bilden, doch wären für das Kalium- und Natriumsalz besondere Tabellen zu berechnen, auch dürften die ebenfalls gelösten Nitrate und Chlorate störend einwirken. Umgekehrt hindert die Pikrinsäure auch die Bestimmung der Salpetersäure sehr, da sich die Gruppe NO_2 auch an der Oxydation des Eisens betheiligt.

8) Knallquecksilber.

Knallquecksilber in Zündmischungen wird durch Kochen mit Königswasser in Quecksilberchlorid verwandelt, welches man als metallisches Quecksilber (durch überschüssiges Zinnchlorür) oder als Quecksilbersulfid (durch Schwefelwasserstoff) bestimmt. Beigemischte Chlorate und Nitrate lassen sich durch Auslaugen von dem schwer löslichen Knallquecksilber trennen und wie gewöhnlich bestimmen. Schwefel und Antimonsulfid werden mit dem Quecksilbersalz durch Königswasser gelöst und wie gewöhnlich bestimmt.

9) Zündhölzer.

Uebersicht. Man kann a) Zündhölzer mit gewöhnlichem Phosphor, b) solche mit amorphem Phosphor, c) solche ohne jeden Phosphorgehalt unterscheiden. Letztere sind indessen wegen ihrer schwierigen Entzündung wenig in Gebrauch gekommen und werden daher im Folgenden nicht besonders berücksichtigt.

An den verschiedenen Zündhölzern muss man folgende Gruppen von Substanzen beachten:

A) *In der Zündmasse*, dem Kopf des Zündhölzchens:

a) Verbrennliche: Phosphor, gewöhnlicher und amorpher; Schwefel, frei oder mit Phosphor verbunden; Schwefelmetalle, z. B. Antimonsulfid; weiter Kupferoxyd-Ammon-Hyposulfit, Bleiferrocyanid etc.

b) Sauerstoffträger: Kalium-, Barium-, Bleinitrat, Mennige, Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Kaliumchlorat, Bikaliumpyrochromat, Bleichlorit.

c) Farbstoffe: Ausser den oben genannten färbenden Oxyden und Sulfüren Ultramarin, Smalte, Ocker, Eisenoxyd, Kreide, Kaolin, Gyps, auch organische Farbstoffe, z. B. Indigcarmin, Anilinfarben, letztere meist zuletzt, in alkoholischer Lösung aufgetragen.

Sie ergeben so einen metallischen Lüster. Einen dunkelbleigrauen Lüster erhält man auch, wenn man die noch feuchten Zündholzköpfe einer Bleinitrat haltenden Masse dem Schwefelwasserstoffgase aussetzt.

d) Reibstoffe: Ausser verschiedenen Körpern der Classen b) und c) noch Bimsstein, Glaspulver, feiner Quarzsand, Infusorienerde.

e) Klebmittel: Gummi und Leim, seltener Dextrin.

B) *An und in den Hölzchen selbst*: an dem Kopfende Schwefel oder Paraffin, seltener Stearinsäure oder Harz, mit denen die Hölzchen getränkt sind. Sie sollen auch unter Umständen an

dem nicht überzogenen Theile mit Borsäure imprägnirt werden, damit sie nach der Benutzung nicht fortglimmen. Die Hölzchen sind endlich häufig mittelst einer Rothholzabkochung etc. roth gefärbt.

Statt der Hölzer finden sich auch dünne Wachslichter, salpetrisirte Pappe, Zündschwamm etc. als Unterlage benutzt.

Die Zündmasse selbst ist stets als dickliche, syrupöse Masse mit wässerigem Lösungsmittel aufgetragen und durch Austrocknen fixirt, sie kann daher durch Wasser, am besten durch lauwarmes, von den Hölzern abgelöst und der Untersuchung unterworfen werden.

Die Untersuchung selbst. Qualitative Untersuchung. Hierzu genügt beim Phosphor der Geruch, das Leuchten im Dunkeln, endlich nach dem Kochen mit Salpetersäure die Ermittelung der Phosphorsäure, z. B. durch den Molybdänniederschlag [1]).

Das Kaliumchlorat verräth sich durch die explosionsartige Entzündung.

Zur weiteren Analyse weicht man die Hölzer mit lauem Wasser ein, spült den Ueberzug ab und filtrirt. Im Filtrat finden sich die Nitrate des Kaliums, des Bleies, des Bariums, das Kaliumchlorat und Bikaliumpyrochromat, endlich das Kupferoxyd-Ammon-Hyposulfit. Die Salpetersäure wird durch Eisenvitriol und Schwefelsäure, das Blei durch Schwefelwasserstoff bezw. Schwefelsäure, das Barium durch letztere allein, das Kaliumchlorat durch Abdampfen und Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure, das Bikaliumpyrochromat durch Bleiacetat, das Kalium überhaupt durch Platinchlorid oder Weinsäure nachgewiesen. Die blaue Farbe zeigt eventuell Kupfersalze an. Leim wird durch Gerbstoff gefällt, Gummi giebt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Traubenzucker (Kupferreaction). Stärkegummi soll durch Jodlösung sich röthlichblau färben. Die organischen Farben gehen ebenfalls in die Lösung über.

Im Rückstande finden wir gewöhnlichen Phosphor durch Leuchten beim Erwärmen, besonders wenn man ein Theilchen in einem Kolben mit Wasser kocht und den Wasserdampf in einem weiten, nach unten gebogenen, durch Stopfen auf den Kolben aufgesetzten Glasrohre sich condensiren lässt, es findet sich dann in dem Rohre im Dunkeln eine leuchtende Zone. — Schwefel wird durch Kochen mit Salpetersäure in Schwefelsäure übergeführt. Mennige und Bleisuperoxyd lösen sich beim Kochen mit Salzsäure unter Chlorentwickelung, ebenso auch Mangansuperoxyd. Im Filtrat nachgewiesenes Blei oder Mangan entscheidet für das Eine oder das Andere, die Farbe des Rückstandes zwischen Mennige und Bleisuperoxyd. Sehr gewöhnlich findet man im Filtrat Bleinitrat, im Rückstande Bleisuperoxyd, mit mehr oder weniger Mennige

[1]) Wo rother Phosphor vorliegt, lassen die beiden ersten Reactionen im Stich, hier muss man zur Oxydation mit Salpetersäure greifen.

vermischt; es liegt dann sogenannte salpetersaure Mennige vor, die man erhält, indem man feingeriebene Mennige mit starker Salpetersäure übergiesst, zur Trockne verdampft und zerreibt. Pb_3O_4 erfordert zur vollkommenen Zersetzung $3NO_2OH$. In der Praxis wird meist nur 1 bis 1,5 NO_2OH angewendet. Der Rückstand zeigt dann unter der Lupe braune und rothe Körnchen neben einander. Sollte die Farbe fehlen und trotzdem Chlorentwickelung eintreten, so deutet dies auf Bleichlorit, welches durch Referenten im Gemisch mit Antimonsulfid als Grundlage phosphorfreier Hölzer empfohlen wurde. — Antimonsulfid, Eisensulfid, Bleisulfid werden durch Königswasser gelöst und an den betreffenden Reactionen erkannt, die blaue Farbe des Ultramarins wird durch Salzsäure zerstört, Smalteblau bleibt unverändert, ebenso die sonstigen Reibstoffe. Kreide und Gyps werden nur benutzt, um die Explosionsheftigkeit des Kaliumchlorats zu mässigen. Aufbrausen mit Salzsäure, Nachweisung des Calcium- und Schwefelsäuregehaltes giebt die Entscheidung. — Nach der Digestion des Rückstandes mit Salpetersäure kann man mit Alkohol oder Ligroin Stearinsäure, Wachs, Paraffin aus dem Unlöslichen ausziehen. In der Masse wird man selten etwas davon finden. Höchstens setzt man der alkoholischen Lösung der Anilinfarbstoffe, die man als Ueberzug aufträgt, etwas Harz zu, um dadurch gleichzeitig das Anziehen von Feuchtigkeit durch die Masse zu verhindern.

Quantitative Untersuchung. Bei dieser ist es schwierig, eine feste Grundlage für das Abwägen der zu analysirenden Substanz zu gewinnen. Abschaben, Pulvern, Mischen, würde zur Entzündung führen. Man kann entweder eine Anzahl Hölzer [1]), im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wägen, die Zündmasse durch Wasser ablösen und die leeren Hölzer wieder trocknen und auf Neue wägen, oder man begnügt sich damit, die relativen Verhältnisse zwischen den wichtigsten Bestandtheilen der Masse bei einer beliebigen Substanzmenge festzustellen. In einer Portion bestimmt man dann z. B. das Verhältniss zwischen Blei und Phosphor, in einer anderen Menge zwischen Blei und Schwefel, in einer dritten zwischen Blei und Kalium resp. Kaliumnitrat u. s. w. und hilft sich bei den schwerer quantitativ zu bestimmenden Substanzen, organischen Farbstoffen, Leim etc., durch Probiren.

Die quantitative Bestimmung wird sich in den meisten Fällen auf die Bestimmung des Gehaltes an Phosphor, Schwefel, Blei, Kalium, Salpetersäure, Chlorsäure und Reibstoffe beschränken.

Man schlägt aus der wässerigen Lösung das Blei durch Schwefelwasserstoff nieder, filtrirt ab, wäscht, trocknet, glüht im Porcellantiegel, befeuchtet mit Salpetersäure und Schwefelsäure, glüht und berechnet als Bleisulfat. Das Filtrat mit Schwefelsäure abgedampft und geglüht, liefert

---

[1]) Natürlich kann man, um das Holzgewicht zu reduciren, nur die abgeschnittenen Holzenden dieser Operation unterziehen.

sämmtliches Kalium. Salpetersäure wird nach der Reduction durch Zink und Eisen in alkalischer Lösung als Ammoniak bestimmt, Chlorsäure nach der Reduction durch Ferrosulfat und Schwefelsäure als Silberchlorid gewogen. — Durch Eindampfen einer Portion des Filtrats zur Trockne kann man schliesslich die organischen Bindemittel als Differenz gegen die übrigen Bestimmungen ermitteln. — Der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure gekocht, filtrirt und mit Molybdänmischung gefällt, giebt den Phosphor. Die unlöslichen Bleiverbindungen werden am besten durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure und wenig Oxalsäure in Lösung gebracht und dann als Bleisulfat oder maassanalytisch als Bleichromat bestimmt. — Der Rückstand mit concentrirter Salpetersäure gekocht, giebt den Schwefel als Schwefelsäure. Es bleiben dann nur die unlöslichen Reibstoffe im Rückstande und können nach dem Glühen gewogen werden.

Reibflächen, wie bei den schwedischen Hölzern, enthalten meist amorphen Phosphor, Antimonsulfid, Schwefelkies, Sand, Gummi. Man spült die Masse von dem Papier ab und untersucht sie in der oben angegebenen Art.

Gegenprobe der Analyse. Man stellt nach den Daten der Analyse die Mischung und zwar am besten in der Art dar, dass man Gummi oder Leim als möglichst dicke Lösung mit dem Phosphor auf dem schwach geheizten Wasserbade innig verreibt, bis kein Körnchen desselben mehr zu erkennen ist, hierauf den Schwefel, die Oxydations- und Färbmittel im feinst geriebenen Zustande zusetzt und endlich geschwefelte oder paraffinirte Hölzchen eintaucht und darauf trocknen lässt; dieselben müssen dann im Aussehen, in der Haltbarkeit gegen Feuchtigkeit, in dem Festhalten der Köpfe an den Hölzern, in der Leichtigkeit und Sicherheit der Zündung mit der untersuchten Probe übereinstimmen.

XI.

Kalk, Cement[1])

(und Gyps).

Uebersicht. Je nach der Verwendung des Kalkes zur Darstellung von Soda, Chlorkalk etc., zur Scheidung (Zuckerfabrikation), Gasreinigung, Düngung, zur Erzeugung von Luft- oder Wassermörtel muss derselbe entweder rein oder kann mit Thon, Sand, Schwefelverbindungen etc. verunreinigt sein. — Das natürliche Calciumcarbonat wird, soweit es als festes Gestein (Kalkstein) auftritt, als solches zu Bauzwecken und Kunsterzeugnissen verwendet; die chemische Beschaffenheit tritt dabei gegenüber der physikalischen (Dichte, Härte, Zähigkeit und Wetterbeständigkeit) zurück. — Für die Erzeugung von Chlorkalk, Dünge-, Gas- und Scheidekalk, von Luft- und Wassermörtel wird der durch „Brennen" von Kohlendioxyd befreite Kalkstein, der Aetzkalk, verwendet. Für Luftmörtel darf der Thon- und Sandgehalt im Kalke eine gewisse Grenze nicht überschreiten, weil er beim Brennen dadurch verschlackt, sich „todtbrennt", d. h. mit Wasser sich mehr oder weniger schwierig löscht und mager bleibt; je reiner und dichter der Kalkstein, aus welchem der Kalk gebrannt wird, desto mehr „gedeiht" derselbe beim Löschen, d. h. ein um so grösseres Volumen steifen Kalkbreies giebt derselbe aus. Ein Gehalt an Magnesia (dolomitischer Kalk) wirkt ebenfalls „magernd". Für Wassermörtel ist der Thon- und Kieselsäuregehalt des Kalkes wichtig.

Rohstoff. Uebersicht. Die Untersuchung des Kalksteins erstreckt sich für Bausteine auf Festigkeit und Wetterbeständigkeit, für alle übrigen Zwecke auf die Ermittelung des Gehaltes an Wasser, Bitumen, Kohlensäure, Calcium-, Magnesiumoxyd, Aluminsilicat (Kieselsäure, Aluminoxyd, Eisen, Mangan), Alkalien, Schwefelverbindungen, Phosphorsäure und Sand.

---

[1]) Da im Kalk wesentlich dieselben Bestandtheile vorkommen wie im Cement, so sind beide gemeinschaftlich in einem Capitel abgehandelt.

Kalkstein für Bausteine. *Festigkeit.* Die Ermittelung derselben geschieht am besten „auf Druck" an Würfeln von mindestens 7 bis 10 cm Seite; die gedrückten Flächen sollen vollkommen plan und parallel sein.

Wetterbeständigkeit. Man prüft auf dieselbe durch Exponiren der vollständig feuchten Proben in Frost und Hitze. Eine der Frostwirkung analoge Einwirkung erreicht man durch Versenken der Proben in eine warme, beim Erkalten krystallisirende Glaubersalzlösung. Je länger das Material diesen wiederholten Versuchen vollkommen Widerstand leistet, desto wetterbeständiger ist es.

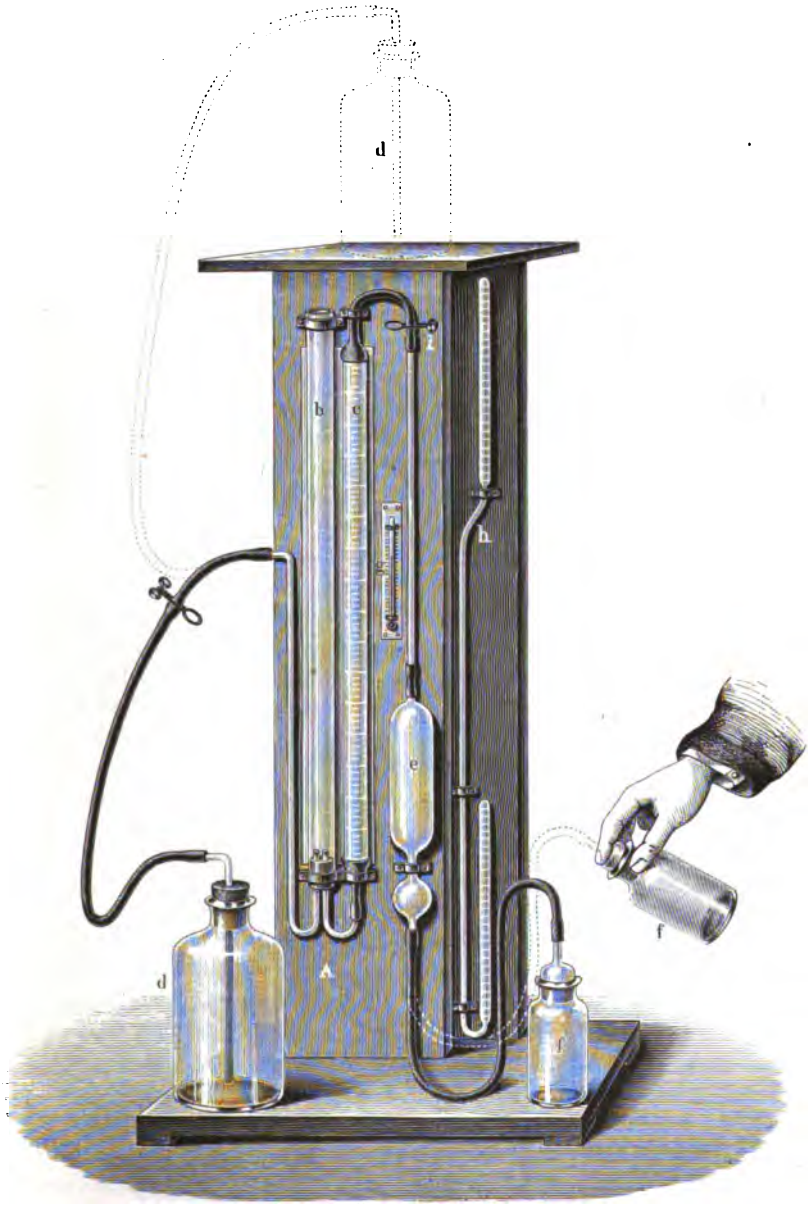
Kalkstein zur Fabrikation von Aetzkalk. 1) *Wasser.* Die Wasserbestimmung zerfällt in die Ermittelung des hygroskopischen und des chemisch gebundenen Wassers. Für technische Zwecke genügt die Bestimmung des Gewichtsverlustes, welcher durch Trocknen bei 110° bis 120° bewirkt wird. Constitutionswasser (aus dem Thon) wird durch Glühen der bei 110° bis 120° getrockneten Substanz und Absorption des dabei ausgetriebenen Wassers (im Chlorcalciumrohr) ermittelt. — Der Gesammtglühverlust (zuletzt bei Luftzutritt) über einer starken Flamme zeigt Kohlensäure, Constitutionswasser und (eventuell) organische Bestandtheile (bei Gegenwart von Schwefelkies und Ferroverbindungen nicht genau).

2) *Kohlensäure.* Die Bestimmung derselben geschieht a) aus dem Gewichtsverlust bei der Zersetzung mittelst Salzsäure im Geissler'schen oder einem ähnlichen Apparat. b) Aus der Gewichtszunahme eines für die Absorption des Kohlendioxyds hergerichteten mit Kalilauge oder Natronkalk gefüllten Apparates (Rose-Finkener II, 785, Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl., §. 139), ebenfalls bei der Zersetzung der Substanz mittelst Salzsäure. c) Bei Abwesenheit von Magnesiumcarbonat volumetrisch in einem nach Scheibler's oder Dietrich's System construirten Apparat (Rose-Finkener II, 787. Fresenius, Quantit. Anal., 6 Aufl., §. 139 g).

a) und b) geben für alle Kalke völlig genaue Resultate, c) ist für technische Zwecke bei magnesiafreien Kalken am meisten zu empfehlen, da diese Methode in kürzester Frist hinreichend genaue Resultate giebt und die wenigsten Hülfsmittel (keine Erwärmung) erfordert. Unter Berücksichtigung der in den von ihnen angewendeten Apparaten absorbirt bleibenden Kohlensäure haben Scheibler, Dietrich, Finkener und Ref. Tabellen berechnet (Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl. I, 453), welche für jeden Cubikcentimeter entwickelten, am Apparat abgelesenen Kohlendioxyds das dem jeweilig herrschenden Druck und der Temperatur entsprechende Gewicht an Kohlendioxyd resp. Calciumcarbonat ergeben. Ref. wendet den von Finkener vereinfachten Scheibler'schen Apparat von doppelter Capacität an.

Beschreibung des Finkener-Scheibler'schen Apparates. An dem Stative *A*, Fig. 105, von 0,96 m Höhe und 0,25 m Breite sind zwei communicirende Röhren *b* und *c* befestigt, von denen *b* oben offen,

Fig. 105.



unten mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen ist, mittelst dessen *b* einerseits mit *c* in Verbindung steht, andererseits mit dem Wasserreservoir *d* communicirt; *c* ist oben durch eine Rohrleitung mit dem Luftreservoir *e* und der Entwickelungsflasche *f* in Verbindung gesetzt; *c* ist eine calibrirte in 300 cm (und halbe) getheilte Messröhre; *b* dient als Wasserstandsrohr und ist von gleicher Weite wie *c*. Das Gasentwickelungsgefäss *f* hat eine Capacität von 275 ccm und ist mit einem einfach durchbohrten eingeschliffenen Glasstopfen oder mit Gummistopfen verschlossen und mittelst dieses durchbohrten Stopfens durch einen etwa 0,25 m langen, dickwandigen Gasleitungsschlauch mit dem Luftreservoir *e* verbunden. Ein Thermometer *g* und ein Heberbarometer *h* sind zugleich an dem Stativ *A* befestigt. Die Verbindung zwischen Messröhre und Luftreservoir kann durch ein kurzes Ansatzrohr *i* mittelst Gummirohr und Quetschhahn zeitweise mit der Luft in Communication gesetzt werden; desgleichen die Verbindung zwischen dem Wasserstandsrohr *b* und der Wasserflasche *d*.

Handhabung des Apparates. Man setze bei geschlossenem Apparat die Wasserflasche auf die obere Platte des Stativs, öffne beide Quetschhähne und lasse Wasser bis über den Nullpunkt der Messröhre aufsteigen, sodann setze man die Wasserflasche herunter und lasse Wasser abfliessen, etwa eine Säule von 20 bis 30 cm; auf diese Weise tritt Luftverdünnung in der Messröhre ein und giebt sich jedwede Undichtigkeit alsbald durch dauerndes Sinken kund, während anderenfalls die Nieveaudifferenz sich erhalten wird. Soll zum Versuch geschritten werden, so trocknet man das Entwickelungsgefäss gut aus, bringt dann 1 ccm concentrirte Kochsalzlösung in dasselbe und lässt den geschlossenen Apparat etwa 15 Minuten damit stehen; es geschieht dieses, damit die Luft im Entwickelungsgefässe sich mit Wasserdampf sättige. Man wägt nun in einem Porcellantiegelchen die Substanz ab, welche zuvor scharf getrocknet und fein zerrieben wurde — für reines Calciumcarbonat etwa 0,8 bis 0,9 g, für Cementmischungen etwa 1,1 g, überhaupt aber immer soviel, dass ungefähr 200 ccm Gas entwickelt werden. Alsdann lässt man mittelst einer Messpipette 15 ccm Salzsäure von 1,12 specif. Gew. (rohe Säure muss meist mit der Hälfte Wasser verdünnt werden) auf den Boden der Entwickelungsflasche fliessen, setzt mittelst einer Tiegelzange den Porcellantiegel mit der Substanz vorsichtig ein und schliesst durch sanftes Eindrehen des Stopfens die Flasche gut. (Es empfiehlt sich den Stopfen ein wenig zu fetten.) Die durch Compression erzeugte Niveaudifferenz gleicht man nach Verlauf von 2 Minuten durch Oeffnen des oberen Quetschhahns aus. Jetzt lässt man etwa 25 ccm Wasser abfliessen und neigt, indem man den Quetschhahn zur Wasserflasche in der Hand hat, das Entwickelungsgefäss so, dass die Säure zur Substanz treten kann; durch Schwenken befördert man die Reaction und lässt nach Maassgabe der Gasentwickelung Wasser abfliessen. Bei einiger Uebung wird man es so einrichten können, dass das Wasser ohne wesentliche Niveaudifferenz aus beiden Röhren abfliesst. Das Entwickelungs-

gefäss hält man dabei mittelst Daumen, Zeige- und Mittelfinger nur am Halse gefasst, um alle Erwärmung möglichst zu vermeiden. Man schüttelt so lange als das Gasvolumen noch zunimmt, stellt dann nach Verlauf von 5 Minuten genau ins Niveau und liest den Stand ab. Man liest die Temperatur und den Barometerstand (nach Zoll und Linien resp. Millimetern) ab und hat dann nur die betreffenden Orts in der Tabelle [1]) verzeichnete Zahl mit den gefundenen Cubikcentimetern zu multipliciren, um den Gehalt an Calciumcarbonat in Gewicht zu finden, woraus die Procente zu berechnen sind. Um richtig zu arbeiten, ist vor Allem Sorge zu tragen, dass die Temperatur des Arbeitsraumes während der Versuchsdauer nicht schwanke. Der Apparat ist vor strahlender Wärme zu schützen. (Rose-Finkener II, 787; Fresenius, Quantitat. Anal., 6. Aufl., §. 139 g.)

Es mag hier noch erwähnt werden, dass sich in der Praxis zuweilen noch sehr rohe Apparate in Anwendung finden zur Ermittelung des Kohlensäuregehaltes (und damit zur Bestimmung des Kalkgehaltes), nämlich Glasflaschen mit aufgesetztem Trichter, in welchen 10 g getrocknete Kalk- oder Cementmasse und eine zur Zerlegung derselben ausreichende Menge Salzsäure auf der Wage abgewogen werden und nach der Zersetzung (durch allmäliges Zutropfenlassen der Säure), wobei Salzsäure verdampfen und verspritzen kann, durch Hinzufügen des verlorenen Gewichts [von der entwichenen Kohlensäure (und verdampften Flüssigkeit)] wieder ins Gleichgewicht gebracht werden. Das hierzu benöthigte Gewicht giebt in Decigrammen die Verlustprocente an. — Wesentlich besser (auch die Wage mehr schonend) als dieser mindestens 1000 g schwere Apparat ist ein solcher von circa 150 g Gewicht, bei welchem in das Entwickelungsgefäss mittelst Pipette 25 ccm Säure von 1,12 specif. Gew. gegeben werden und in welches man alsdann ein Porcellantiegelchen mit 2 g fein geriebener getrockneter Substanz setzt. Das Entwickelungsgefäss ist mit einem leichten Gummistopfen verschlossen, welcher in einer Durchbohrung eine mit Baumwolle gefüllte weite Röhre (zur Zurückhaltung der mechanisch mit fortgerissenen und verdampfenden Salzlösung) trägt. — Beide Apparate sind unvollkommen, da dieselben einen viel zu geringen und durchaus nicht constanten Verlust bedingen, insofern nach der Entwickelung das erst mit Luft gefüllte Gefäss nunmehr mit mehr oder weniger (je nach Temperatur, Druck und Capacität) Kohlendioxyd angefüllt ist und insofern in der Salzlösung eine hier unbekannte Menge Kohlensäure absorbirt bleibt.

3) *Thon* (Silicat). Zur Bestimmung desselben findet man noch vielfach, namentlich für die Prüfung auf hydraulische Qualität, die Vorschrift, das Kalkmaterial mit verdünnter Salpeter- oder Salzsäure zu zersetzen, das Gelöste vom Unlöslichen abzufiltriren, auszuwaschen, nach dem Glühen zu wägen und alsdann diesen Rückstand als die hydraulische Substanz zu betrachten; ein solches Verfahren ist indessen durchaus zu verwerfen, weil es die oft ganz beträchtlichen Mengen von Aluminium, Eisen, Mangan und Kieselsäure, welche dabei in Lösung gehen, völlig unberücksichtigt lässt; diesen muss doch aber dieselbe Bedeutung hinsichtlich der Hydraulificirung des Kalkmaterials beigelegt werden.

[1]) Die Tabellen werden von Scheibler, Dietrich, Michaelis mit den Apparaten geliefert.

Man verfährt für technische Zwecke so: 2 g der bei 110° bis 120° getrockneten und fein geriebenen Substanz werden in einer Porcellanschale mit etwa 20 ccm destillirten Wassers übergossen und darauf solange mit verdünnter Salzsäure (von etwa 10 Proc. HCl), welcher man $^1/_{10}$ ihres Volumens gleich verdünnter Salpetersäure hinzugefügt hat, versetzt, als Kohlensäureentwickelung stattfindet; braust die Masse bei erneutem Zusatz von Säure nicht mehr auf, so wird zum Sieden erhitzt und dieses etwa 1 Minute lang unterhalten; während dieser ganzen Operation hält man die Schale mit einem Uhrglase bedeckt. Man lässt ein wenig abkühlen, spült das Uhrglas ab und fügt alsdann solange unter fleissigem Umrühren Ammonhydroxyd hinzu, bis (bei einem geringen Ueberschuss des Fällungsmittels) der entstehende Niederschlag sich schnell in der klaren Flüssigkeit absetzt. Dieser Punkt ist ausserdem leicht an einer deutlichen Farbenänderung zu erkennen, sowie daran, dass, nachdem die über der Flüssigkeit ruhende Luftschicht durch Blasen erneuert ist, ein deutlicher Ammoniakgeruch wahrnehmbar bleibt; endlich daran, dass geröthetes Lackmuspapier von der Flüssigkeit eben blau gefärbt wird. Man wäscht den möglichst schnell filtrirten Niederschlag entweder völlig aus und äschert ihn mit dem Filter ein, oder aber man wäscht ihn (für die meisten technischen Zwecke hinreichend genau), falls er wenigstens 2 Decigramm beträgt, nur fünf- bis sechsmal aus, trocknet ihn im Filter zwischen Fliesspapier soweit ab, dass er eben vermöge seiner Plasticität und Cohärenz gut vom Filter sich ablösen, zu einem Ballen formen und in den Tiegel bringen lässt. Die Calcination ist dann in wenigen Minuten, zuletzt bei Luftzutritt, zu bewirken.

Kieselsäure, *Aluminium* (*Thonerde*), *Eisen- und Manganoxyde*. Soll in dem Kalkmaterial die nähere Zusammensetzung der Thonsubstanz ermittelt werden, so muss man dasselbe durch Brennen oder Glühen im Platintiegel über einer Gebläselampe vollständig aufschliessen. Bei sehr thonreichen Mergeln ist, damit die Aufschliessung vollkommen sei, soviel reines Calciumcarbonat als feines Pulver der feinzerriebenen abgewogenen Substanz innig beizumischen, dass der Kalkgehalt das drei- bis vierfache vom Thongehalt ausmacht.

a) Kieselsäure. Die geglühte Substanz wird mit Wasser befeuchtet, mit verdünnter Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, wobei sich Alles bis auf etwaige flockig abgeschiedene Kieselsäure, welche weiss erscheinen muss, lösen soll. Man dampft im Wasserbade zur staubigen Trockne, erhitzt, wenn irgend möglich, im Luftbade oder Dampfbade noch auf 110° bis 115° eine Stunde lang, um die Kieselsäure unlöslich in heisser Salzsäure zu machen, womit man die eingetrocknete Salzmasse aufnimmt; man digerirt, decantirt von der Kieselsäure und filtrirt ab, digerirt die Kieselsäure wiederholt mit erneuten Mengen von Salzsäure, bringt sie zuletzt aufs Filter, wäscht vollkommen aus, glüht (Gebläse) und wägt das Kieselsäureanhydrid.

b. Aluminium und Eisenoxyd. Das Filtrat von der Kieselsäure wird zweckmässiger Weise zu einem Liter aufgefüllt und davon ein Theil zur Bestimmung von Aluminium und Eisen (Fällung mit Ammonhydroxyd) und ein Theil zur Bestimmung des Eisens [(durch Titriren mit Zinnchlorür oder mit Chamäleon (in schwefelsaurer Lösung)] verwendet (vergl. S. 185 und 190). Der Gehalt an Aluminium wird hierbei aus der Differenz ermittelt; will man dieselbe direct bestimmen, so schmilzt man die Hydroxyde mit Kaliumhydroxyd in einem Silbertiegel, nimmt in Wasser auf, löst das dabei zurückbleibende kalihaltige Eisenoxyd in Salzsäure auf, fällt es durch Ammonhydroxyd u. s. w. Die alkalische Thonerdelösung wird mit Salzsäure sauer gemacht, die Thonerde mit Ammonhydroxyd gefällt u. s. w.

c) Mangan. Der auf Aluminium, Eisen und Mangan zu untersuchende Theil des Filtrates von der Kieselsäure wird mit Natriumcarbonat in der Kälte nahezu neutralisirt (ein entstehender Niederschlag soll beim Umrühren eben noch wieder verschwinden und eine dunklere Färbung der Flüssigkeit eintreten) und nach Zusatz von Natriumacetat (Lösung) zum Sieden erhitzt; man lässt kurze Zeit kochen, absitzen und filtrirt möglichst heiss. Eisen und Thonerde werden als basische Acetate gefällt, sämmtliches Mangan bleibt in Lösung; man wäscht einigemal heiss aus, löst den Niederschlag in heisser verdünnter Salzsäure und fällt alsdann mit Ammonhydroxyd Aluminium- und Eisenhydroxyd in bekannter Weise. Das Filtrat hiervon wird mit Brom- oder Chlorwasser längere Zeit erwärmt, das Mangan scheidet sich als Superoxyd in Flocken ab und ist vollkommen ausgefällt, wenn die Flüssigkeit nach längerem Kochen noch nach dem Oxydationsmittel riecht oder von etwas Uebermangansäure röthlich gefärbt ist; durch Kochen nach Zusatz von etwas Alkohol reducirt man die Uebermangansäure zu Oxyd. Der Niederschlag von Mangansuperoxyd muss sehr gut ausgewaschen werden, weil er hartnäckig Natron zurückhält, er wird unter Luftzutritt geglüht und als Manganoxyduloxyd gewogen (100 Mn_3O_4 entsprechen 93,013 MnO oder 103,943 Mn_2O_3). Zu genauen Resultaten gelangt man nur durch Wiederauflösen des Mangandioxyds in Salzsäure. Fällen des Mangans mit Ammonhydrosulfid und Wägen als MnS_2 in bekannter Weise.

4) *Kalk.* Das Filtrat vom Thonerde- und Eisenniederschlage resp. bei der Manganabscheidung die vereinigten Filtrate von der Ammonhydroxydfällung und vom Mangan werden mit Ammonoxalat gefällt, das ausgewaschene Calciumoxalat wird zuletzt über dem Gebläse geglüht und als CaO zur Wägung gebracht. Wenn ein Gasgebläse nicht zur Verfügung steht, verwandelt man das Calciumoxalat unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln in Calciumcarbonat oder -sulfat und wägt es als solches (Rose-Finkener II, 35; Fresenius, Quantit. Anal., 6. Aufl., 235).

Bei magnesiafreien Kalkmaterialien ermittelt man den Kalkgehalt auch noch: a) aus der gefundenen Kohlensäuremenge, wie oben beschrieben,

44 Gewthle. CO_2 entsprechen 100 Gewthln. $CO.O_2Ca$, b) durch Titriren mit Normalsalpetersäure oder mit einer so gestellten Säure, dass 1 ccm derselben 0,01 g $CO.O_2Ca$ entspricht. Dieses Verfahren giebt jedoch nur dann gute Resultate, wenn sehr reine, thonfreie Kalke vorliegen. 1 g der getrockneten fein geriebenen Substanz wird mit einem Ueberschuss der titrirten Säure, zuletzt unter Kochen zersetzt, dann wird mit Natriumhydroxyd bis zur Bläuung der Lackmustinctur zurücktitrirt.

5) *Magnesia.* Stark dolomitischen Kalken muss man nach der Zersetzung mit Salzsäure, ehe man mit Ammonhydroxyd Thonerde etc. ausfällt, eine hinreichende Menge Ammonchlorid hinzufügen, weil sonst leicht Magnesia mit in den Ammoniakniederschlag geht; oder aber man löst diesen Niederschlag, besonders wenn er hellfarbig erscheint, nochmals mit viel Salzsäure und fällt von Neuem mit Ammonhydroxyd. In dem Filtrat vom Calciumoxalat (nach dem zuvor angegebenen Gange) schlägt man nach Zusatz von etwa $^1/_3$ Vol. Ammoniakflüssigkeit mittelst Natriumphosphats die Magnesia als Magnesium-Ammonphosphat nieder. Man filtrirt nach etwa 12 Stunden, wäscht mit 3 procentigem Ammonhydroxyd (Ammoniakflüssigkeit von 0,96 specif. Gew. mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt und $^1/_{20}$ Vol. Alkohol) aus, trocknet, glüht und wägt. 100 Magnesiumpyrophosphat entsprechen 36,03 Magnesia (Rose-Finkener II, 42; Fresenius, Quantit. Anal., 6. Aufl. 239).

6) *Alkalien.* Ihre Bestimmung erfolgt zweckmässig in einer besonderen Probe, in welcher Kieselsäure, Thonerde, Eisen, Kalk auf die zuvor beschriebene Weise, Magnesia aber mit Schaffgotsch'scher Lösung (Rose-Finkener II, 41; Fresenius, Quantit. Anal., 6. Aufl., 551) abgeschieden sind.

7) *Schwefel.* Soll ein Gehalt an Schwefel (Kies) oder Schwefelsäure (Gyps) bestimmt werden, so behandelt man eine neue Portion der zu prüfenden, bei 110° bis 120° getrockneten Substanz a) für die Ermittelung des Gesammtschwefelgehalts mit rauchender Salpetersäure, oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat im Glaskolben; b) für die Ermittelung der Schwefelsäure mit verdünnter Salzsäure in einer Porcellanschale. Lösung a) wie b) werden alsdann zur Trockne eingedampft, die Kieselsäure wird abgeschieden und alsdann in der Lösung die Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt. Die Differenz von a) und b) ergiebt den Schwefelgehalt.

8) *Phosphorsäure.* Die Bestimmung derselben erfolgt in der mit verdünnter Salpetersäure zerlegten Substanz nach Abscheidung der Kieselsäure mittelst Molybdänflüssigkeit (Rose-Finkener II, 518. Fresenius, Quantit. Anal., 6. Aufl., 404) oder man schlägt mit Ammonhydroxyd (fehlt Eisen in der Lösung, nach Zusatz von etwas Eisenchlorid) die gesammte Phosphorsäure als basisches Ferriphosphat (auch Aluminium-

phosphat) nieder, löst den Niederschlag in verdünnter heisser Salzsäure, fügt Ammontartrat im Ueberschuss hinzu, darauf $^1/_3$ Vol. Ammoniakflüssigkeit, wobei die Lösung klar bleiben muss (war Mangan zugegen, so hätte man, wie früher angegeben, mittelst Natriumacetat den Eisenniederschlag zu bilden und diesen mit heisser Salzsäure zu behandeln) und fällt mit Magnesialösung die Phosphorsäure als Magnesium-Ammonphosphat, welche wie zuvor angegeben als Magnesiumpyrophosphat gewogen wird (100 Magnesiumpyrophosphat entsprechen 63,96 Phosphorsäure).

9) *Sand.* Soll der neben Thonsubstanz im Kalkmaterial vorkommende Gehalt an Sand (Quarz, Feuerstein) ermittelt werden, so empfiehlt es sich, eine grössere Menge, etwa 50 g, Substanz mit roher Salzsäure zu zersetzen, zuletzt $^1/_2$ Stunde lang zu kochen und den Rückstand einer Schlämmoperation zu unterwerfen. Hat es nur Interesse, die Menge des Sandes kennen zu lernen, welcher eine gewisse Korngrösse überschreitet, so schlämmt man auf einem passenden Siebe ab, sammelt die auf demselben zurückbleibende Menge, trocknet, glüht und wägt dieselbe; will man den Sand aber näher als Staubsand, feinen Sand und groben Sand bestimmen, so erfolgt die Schlämmoperation mit dem Schöne'schen Schlämmapparat, wie Rose-Finkener II, 718, ausführlich angegeben ist.

Betrieb und **Erzeugniss. Kalk.** *Uebersicht.* Für das Brennen des reinen oder Weisskalkes kommt es darauf an, denselben vollkommen gar zu brennen und ihn dabei durch Asche, Schwefel etc. so wenig als möglich zu verunreinigen. Ist der Kalk gar gebrannt, so ist er im Feuer weich, derart, dass er mit einer eisernen Schürstange sich leicht durchstechen lässt; er kühlt alsdann sehr schnell ab und ist leicht; nicht vollkommen durchgebrannte Stücke verrathen sich durch grösseres Gewicht und dadurch, dass sie beim Abkühlen alsbald zerspringen.

Eine Prüfung des Kalkes findet meist nur in der Richtung der Löschfähigkeit und Ausgiebigkeit des „Gedeihens" statt. Guter Weisskalk soll, mit dem drei- bis vierfachen seines Gewichts Wasser übergossen, sich energisch erwärmen und zu einem zarten Brei aufquellen; je grösser dabei die Volumvermehrung ist, d. h. eine je grössere Menge steifen (bei weiterem Eintrocknen Schwindungsrisse zeigenden) Kalkbreies der Kalk beim Löschen ausgiebt, desto mehr wird der Kalk geschätzt.

Ausgiebigkeit. Die Prüfung auf diese kann am besten mit dem von W. Michaelis construirten Mörtelvolumeter (Deutsche Töpfer- und Zieglerzeitung X, 101) ausgeführt werden, Fig. 106 (a. f. S.). Mittelst Ligroin ermittelt man in diesem Apparate zunächst das Volumen von 50 oder 100 g des gebrannten Kalkes; alsdann löscht man 50 g Kalk mit 200 bis 300 ccm Wasser in der mit einem Uhrglase bedeckten Dose auf einem Wasserbade und erhält so lange auf demselben, bis der von Zeit zu Zeit durch Aufsetzen der Dose zusammengerüttelte Brei Schwindungsrisse zeigt. Man lässt abkühlen, setzt den Apparat zusammen und füllt mittelst

der demselben beigegebenen Vollpipetten (100 ccm und 50 ccm) bis in die Messröhre mit Wasser auf. Durch einfache Ablesung wird dann, unter Berücksichtigung der Capacität der Dose (bis zur unteren Marke der Messröhre 400 ccm), das Volumen des gebildeten Kalkbreies erhalten.

Fig. 106.

Stehen. Für den Handel wichtig ist die Untersuchung des gebrannten Kalkes auf seine Fähigkeit, sich an der Luft zu halten, zu „Stehen". Im Allgemeinen wird er dies um so länger thun, d. h. um so länger in ganzen Stücken zusammenhalten resp. nicht zu Mehl zerfallen, je reiner, dichter und je besser gebrannt er ist. (Siehe auch Rohstoff und Portlandcement.)

Gewöhnlicher hydraulischer Kalk (mit bis zu 30 Proc. Silicatgehalt). Für die Erzeugung desselben hat das Brennen bis zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure stattzufinden und ist nur darauf Bedacht zu nehmen, dass die Waare nicht durch übermässige Hitze verschlacke. Bis zu einem gewissen Silicatgehalt (etwa 18 Proc.) lassen sich diese Kalke nach dem Brennen durch entsprechende Benetzung und in Haufenlagerung zu Staubhydrat löschen und als solches verwenden; bei höherem Silicatgehalt werden sie, wie alle stark hydraulischen Kalke und wie der Portlandcement, zu Mehl vermahlen und erst bei der Anwendung mit Wasser versetzt (s. a. Rohstoff und Portlandcement).

Stark hydraulische Kalke (römische Cemente) (mit 40 bis 50 Proc. Silicat). Für diese kommt es auf die Innehaltung einer geeigneten Brenntemperatur wesentlich an, zu starkes Brennen wirkt hier sehr verderblich. Diese Kalke brennen sich ausserordentlich leicht, d. h. bei

sehr niedriger Temperatur, gar. Die gebrannte Masse soll mit dem Fingernagel leicht ritzbar sein.

Portlandcement (mit 30 bis 36 Proc. Silicat). *Uebersicht.* Für die Erzeugung desselben als einer fast ausschliesslich künstlich bereiteten Masse ist eine laufende Controle der Mischung erforderlich; diese hat, insbesondere für die jedesmal vorliegenden Materialien, innerhalb ziemlich enger Grenzen stattzufinden. Man wendet dabei entweder die Methoden an, welche zur Ermittelung des Silicatgehaltes (s. S. 595 u. ff.) angegeben sind, oder diejenigen, welche zur Bestimmung des Kalkes (Kohlensäure) dienen (s. S. 592 u. ff. und S. 599.). — Bei Anwendung dolomitischer Kalke (was aber nicht empfehlenswerth) für die Erzeugung von Portlandcement muss behufs zweckmässigster Materialmischung stets sowohl der Silicat- als auch der Kalkgehalt bestimmt werden (nach Seite 595 und 598), da nur aus dem Verhältniss dieser beiden Factoren ein Schluss gezogen werden kann, die Magnesia aber als inerter Bestandtheil, richtiger als Magerungsmittel angesehen werden muss.

Die Prüfung des Fabrikats erstreckt sich meist nur auf die Ermittelung des Gesammtsilicatgehaltes; will man eine eingehende Analyse ausführen, so werden etwa 2 g der feingeriebenen — wenn es auf die Ermittelung der aufgenommenen Atmosphärilien nicht speciell ankommt, zweckmässig frisch geglühten — Substanz in verdünnter Salzsäure gelöst und, wie es bei der Analyse thoniger Kalke angegeben wurde, analysirt.

Alkalien. Die Magnesia wird mittelst Schaffgott'scher Lösung abgeschieden, worauf man die Alkalien zunächst als Sulfate wägt und nach Rose-Finkener II, 15 u. 923 weiter behandelt.

Schwefelsäure und Gesammtschwefelgehalt. Wie derselbe ermittelt wird (für diese Bestimmungen darf die Substanz nicht zuvor geglüht werden) ist Seite 598 angegeben.

Physikalische Beschaffenheit. Dieselbe wird insbesondere durch Ermittelung des Grades der Mahlung, des Abbindens, des Erhärtens, des Verhaltens an der Luft und in Wasser des specifischen Gewichtes, vorzüglich aber der Festigkeit der reinen Kalke und Cemente und ihrer Mischungen mit Sand (Bindekraft) bestimmt.

Für den Portlandcement sind folgende Vorschriften, „Normen", vereinbart und seit dem 10. November 1878 in Kraft getreten:

I. Das Gewicht der Tonnen und Säcke, in welchen Portlandcement in den Handel gebracht wird, soll ein einheitliches sein; es sollen nur Normaltonnen von 180 kg Brutto und 170 kg Netto, halbe Tonnen von 90 kg Brutto und 83 kg Netto, sowie Säcke von 60 kg Bruttogewicht von den Fabriken gepackt werden.

Streuverlust sowie etwaige Schwankungen im Einzelgewicht können bis zu 2 Proc. nicht beanstandet werden.

Die Tonnen und Säcke sollen die Firma der betreffenden Fabrik und die Bezeichnung des Bruttogewichts mit deutlicher Schrift tragen.

II. Je nach der Art der Verwendung ist Portlandcement langsam oder rasch bindend zu verlangen. Für die meisten Zwecke kann langsam bindender Cement angewandt werden und es ist diesem dann wegen der leichteren und zuverlässigeren Verarbeitung und wegen seiner höheren Bindekraft immer der Vorzug zu geben.

Als langsam bindend sind solche Cemente zu bezeichnen, welche in $^1/_2$ Stunde oder in längerer Zeit erst abbinden.

III. Portlandcement soll volumbeständig sein. Als entscheidende Probe soll gelten, dass ein dünner, auf Glas oder Dachziegel ausgegossener Kuchen von reinem Cement unter Wasser gelegt auch nach längerer Beobachtungszeit durchaus keine Verkrümmungen oder Kantenrisse zeigen darf.

IV. Portlandcement soll so fein gemahlen sein, dass eine Probe desselben auf einem Sieb von 900 Maschen pro Quadratcentimeter höchstens 20 Proc. Rückstand hinterlässt.

V. Die Bindekraft von Portlandcement soll durch Prüfung einer Mischung von Cement und Sand ermittelt werden. Daneben empfiehlt es sich, zur Controle der gleichmässigen Beschaffenheit der einzelnen Lieferungen auch die Festigkeit des reinen Cements festzustellen. Die Prüfung soll auf Zugfestigkeit nach einheitlicher Methode geschehen, und zwar mittelst Probekörper von gleicher Gestalt und gleichem Querschnitt und mit gleichen Zerreissungsapparaten.

Die Zerreissungsproben sind an Probekörpern von 5 qcm Querschnitt der Bruchfläche vorzunehmen.

VI. Guter, langsam bindender Portlandcement soll bei der Probe mit 3 Gewthln. Normalsand und 1 Gewthl. Cement nach 28 Tagen Erhärtung — 1 Tag an der Luft und 27 Tage unter Wasser — eine Minimalzugfestigkeit von 10 kg pro Quadratcentimeter haben.

Bei einem bereits geprüften Cement kann die Probe sowohl des reinen Cements als des Cements mit Sandmischung als Controle für die gleichmässige Güte der Lieferung dienen.

Der Normalsand wird dadurch gewonnen, dass man einen möglichst reinen Quarzsand wäscht, trocknet, durch ein Sieb von 60 Maschen pro Quadratcentimeter siebt, dadurch die gröbsten Theile ausscheidet und aus dem so erhaltenen Sand mittelst eines Siebes von 120 Maschen pro Quadratcentimeter noch die feinsten Theile entfernt. Die Probekörper müssen sofort nach der Entnahme aus dem Wasser geprüft werden.

Cement, welcher eine höhere Festigkeit als 10 kg pro Quadratcentimeter (s. oben) zeigt, gestattet in den meisten Fällen einen grösseren Sandzusatz und hat aus diesem Gesichtspunkte betrachtet, so wie oft schon wegen seiner grösseren Festigkeit bei gleichem Sandzusatz, Anrecht auf einen entsprechend höheren Preis.

Bei schnell bindenden Portlandcementen ist die Zugfestigkeit nach 28 Tagen im Allgemeinen eine geringere als die oben angegebene.

Bestimmung des specifischen Gewichts. Dieselbe wird mit den frisch gebrannten gepulverten Kalken und Cementen im Pyknometer ausgeführt; es darf jedoch keinenfalls die Substanz unter Wasser gewogen werden, sondern unter Benzin, Alkohol (wasserfreier) oder Aether und ist das verdrängte Wasser aus dem specifischen Gewichte des angewendeten Mediums zu berechnen und daraus das specifische Gewicht abzuleiten.

Ermittelung der Bindekraft. Da verschiedene an und für sich gute Cemente hinsichtlich ihrer Bindekraft zu Sand, worauf es in der Praxis ja vorzugsweise ankommt, sich sehr verschieden verhalten können, so ist insbesondere beim Vergleich mehrerer Cemente eine Prüfung mit hohem Sandzusatz unbedingt erforderlich. Als geeignetes Verhältniss wurde angenommen: 3 Gewthle. Sand auf 1 Gewthl. Cement, da mit 3 Thln. Sand der Grad der Bindefähigkeit bei verschiedenen Cementen in hinreichendem Maasse zum Ausdruck gelangt.

Es ist, um übereinstimmende Resultate zu erhalten, durchaus erforderlich, überall den oben beschriebenen Normalsand anzuwenden, da die Korngrösse des Sandes auf die Festigkeitsresultate von grossem Einfluss ist. Der Normalsand soll rein und trocken verwendet werden und sind lehmige und andere fremdartige Bestandtheile unbedingt vorher durch Auswaschen zu entfernen.

Bei einem bereits geprüften Cement wird die Sieben-Tags-Probe sowohl des reinen Cements als des Cements mit Sandmischung als Controlprobe ein relatives Urtheil über die gleichmässige Güte der Waare gewähren.

Von ganz besonderem Werth würde es sein, wenn da, wo dies zu ermöglichen ist, die Zerreissungsversuche an zu diesem Zweck angefertigten, vorräthigen Probekörpern auf Monate und selbst Jahre ausgedehnt würden, um das Verhalten verschiedener Cemente auch bei längerer Erhärtungsdauer kennen zu lernen.

Behufs Erzielung übereinstimmender Resultate ist es ferner geboten, alle Probekörper nach deren Anfertigung während 24 Stunden an der Luft liegen zu lassen und sie dann bis zur Prüfung unter Wasser zu legen, weil ein kürzeres oder längeres Liegenlassen an der Luft zu beträchtlichen Differenzen in den Festigkeitsresultaten führt.

Die Probekörper dürfen, wie in obiger Resolution erwähnt, erst direct vor der Prüfung dem Wasser entnommen werden, weil ein längeres Verbleiben an der Luft hier ebenfalls zu Schwankungen in den Festigkeitszahlen Veranlassung geben würde.

Bei rasch bindenden Cementen kann die Festigkeit von 8 kg mit 3 Thln. Sand nicht beansprucht werden, weil sehr rasche Cemente ihrer Natur nach in der Regel so hohe Bindekraft nicht besitzen als langsam bindende Cemente.

Da es vor Allem darauf ankommt, dass bei Prüfung desselben Cements an verschiedenen Orten möglichst übereinstimmende Resultate erzielt werden, so mussten bestimmte Normen für eine durchaus gleichmässige Behandlung der Probekörper aufgestellt werden. Nur bei genauer Einhaltung dieser im Nachstehenden gegebenen Regeln wird es möglich sein, zu übereinstimmenden Zahlen zu gelangen:

Man legt auf eine zur Anfertigung der Proben dienende Metall- oder Marmorplatte 5 mit Wasser getränkte Blättchen Fliesspapier und setzt hierauf 5 vorher gut gereinigte und mit Wasser angenetzte Formen. Man wägt 250 g Cement und 750 g trocknen Normalsand ab und mischt beides in einer Schale gut durcheinander. Hierauf bringt man 100 ccm = 100 g Wasser hinzu und arbeitet die ganze Masse mit einem Spatel so lange durch, bis dieselbe ein gleichmässiges Ansehen zeigt. Man erhält auf diese Weise einen sehr steifen Mörtel, welcher das Aussehen von frisch gegrabener, feuchter Erde hat und sich in der Hand gerade noch ballen lässt. Mit diesem Mörtel werden die Formen auf einmal so hoch angefüllt, dass sie stark gewölbt voll werden. Man schlägt nun mittelst eines eisernen Anmachspatels (im Gewicht von circa 150 bis 200 g) anfangs schwach, dann stärker den überstehenden Mörtel in die Formen so lange ein, bis derselbe elastisch wird und an seiner Oberfläche sich Wasser zeigt. Ein bis zu diesem Moment fortgesetztes Einschlagen ist unbedingt erforderlich. Ein nachträgliches Aufbringen und Einschlagen von Mörtel ist nicht statthaft, weil Probekörper von gleicher Dichtigkeit hergestellt werden sollen. Man streicht nun das die Form Ueberragende mit einem Messer ab und glättet mit demselben die Oberfläche.

Nachdem die Proben hinreichend erhärtet sind, löst man durch Oeffnen der Schrauben die Formen ab und befreit die Proben von dem noch anhaftenden Fliesspapier.

Um richtige Durchschnittszahlen zu erhalten, sind für jede Prüfung mindestens 10 Probekörper anzufertigen.

Nachdem die Probekörper 24 Stunden an der Luft gelegen haben, werden dieselben unter Wasser gebracht und hat man nur darauf zu achten, dass sie während der ganzen Erhärtungsdauer stets vom Wasser bedeckt bleiben.

Am Tage der Prüfung werden die Proben unmittelbar vor der Prüfung aus dem Wasser genommen und auf dem Apparat sofort zerrissen. Das Mittel aus sämmtlichen 10 Bruchgewichten ergiebt die Festigkeit des geprüften Cementmörtels.

Befinden sich jedoch unter den erhaltenen Zahlen abnorm niedrige, so sind diese, als durch Fehler in der Darstellung der Probekörper verursacht, von der Berechnung auszuschliessen.

Will man schon nach sieben Tagen eine Controle an der abgelieferten Waare vornehmen, so kann dies durch eine Vorprobe geschehen, und zwar auf zweierlei Art. Entweder: a) mit Sandmischung, jedoch muss dann die Verhältnisszahl der 7-Tags-Festigkeit zur 28-Tags-Festigkeit am betreffenden Cement

erst ermittelt werden, da die Festigkeitsresultate verschiedener Cemente bei der 28-Tags-Probe einander gleich sein können, während sich bei der 7-Tags-Probe noch wesentliche Unterschiede zeigen. Oder: b) mit reinem Cement, indem man auch hier das Verhältniss der 7-Tags-Festigkeit des reinen Cements zur 28-Tags-Festigkeit bei 3 Thln. Sand an dem betreffenden Cement ermittelt.

Die 7-Tags-Probe mit Sand ist einfach dadurch auszuführen, dass man nach obiger Vorschrift 10 Probekörper mehr anfertigt, und diese nach 7 Tagen schon prüft.

Macht man die 7-Tags-Probe aber mit reinem Cement, so können die Probekörper auf verschiedene Weise hergestellt werden: Entweder auf undurchlässigen Unterlagen (Metall- oder undurchlässigen Steinplatten) oder auf absaugenden Unterlagen (Gyps- oder schwach gebrannten Ziegelplatten). Bei der letzteren Probe erreicht man bedeutend höhere Zugfestigkeiten und es ist bei Vergleichung von Zugfestigkeiten der reinen Cemente sowohl als der Cemente mit Sandmischung stets darauf Rücksicht zu nehmen, ob die betreffenden Probekörper auf die eine oder die andere Weise angefertigt sind.

Bei der Probe auf undurchlässiger Unterlage nimmt man auf 1000 Gew.-Thle. Cement 200 bis 275 Gew.-Thle. Wasser, je nach der Bindezeit des betreffenden Cements, arbeitet die Masse gut durcheinander, füllt dieselbe in die Formen, welche von der Unterlage durch Blättchen Löschpapier getrennt sind, und rüttelt die Masse durch Schläge mit dem Spatel gegen die Form derartig zusammen, dass alle Luftblasen entfernt werden und ein zusammenhängender Körper ohne Hohlräume sich bildet. Man streicht hierauf den überschüssigen Mörtel ab und zieht die Form vorsichtig ab. Proben mit dem gleichen Cement müssen hinsichtlich des Wasserzusatzes sowie beim Gusse stets gleich behandelt werden, da jedes Moment, welches auf eine Vergrösserung oder Verringerung der Verdichtung der Masse einwirkt, auch sofort die Festigkeit verändert.

Will man die Probe auf absaugender Unterlage machen, so nehme man auf 1000 Gew.-Thle. Cement 330 Gew.-Thle. Wasser; der Ueberschuss von Wasser wird hier von der Unterlage aufgesaugt und dadurch eine bedeutende Verdichtung der ganzen Masse herbeigeführt. Selbstverständlich müssen die Unterlagen, um die absaugende Eigenschaft zu behalten, öfter gewechselt und getrocknet werden. Nachdem die Masse in die Form gegossen ist, werden durch Anklopfen an die Form die Luftblasen entfernt. Nachdem die Oberfläche abgestrichen und eine leichte Erstarrung eingetreten ist, kehrt man die Form um, so dass nun auch die obere Seite abgesaugt wird. Die Masse sinkt in Folge der Verdichtung in der Form. Man füllt dann von Neuem Cement auf, streicht bei beginnender Erstarrung ab und zieht die Form vorsichtig vom Probekörper ab. Haftet hierbei der Cement zu fest an der Form, so klopft man die Form von allen Seiten leise an, wodurch eine Lösung von den Wandungen bewirkt wird. Es gehört einige Uebung dazu, um auf diesem Wege zu guten, gleichmässige Festigkeit zeigenden Probekörpern zu gelangen.

Die weitere Behandlung und Prüfung der Probekörper hat dann wie oben beschrieben zu geschehen.

Anhang. Gyps. *Rohstoff.* Bei diesem findet nur eine Prüfung auf Verunreinigung durch Thon, Eisenoxyd, Kalk, Schwefelkies, Sand und Bitumen statt. Mit viel Wasser wiederholt ausgekocht, löst sich das Calciumsulfat und lässt die Verunreinigungen zurück.

Brennen. Dasselbe geschieht je nach der Verwendung, welche der Gyps finden soll, resp. wozu er sich qualificirt, mehr oder weniger vorsichtig; es findet höchstens eine Prüfung auf den Grad der Entwässerung dabei statt; im Uebrigen geben auch hier Prüfungen auf physikalische Beschaffenheit, Abbinden und Erhärten (Festigkeit) den besten Maassstab für die Qualität.

XII.

Fette.

1) Allgemeines.

In den verschiedenen Zweigen der Fettindustrie kommt eine chemische Untersuchung wenig zur Anwendung; hieran ist nicht zum geringen Theile der Umstand Schuld, dass die Methoden zur Untersuchung der Fette noch ausserordentlich zu wünschen übrig lassen. — Die Fettindustrie umfasst folgende Industriezweige: A. Die Gewinnung und Reinigung der Fette, B. die Verarbeitung der Fette. Letztere zerfällt in 1) die Stearinfabrikation, 2) die Glycerinraffinerie, 3) die Seifenfabrikation und 4) die Fabrikation der Schmierfette.

2) Gewinnung und Reinigung der Fette.

Uebersicht. Rohstoffe. Fetthaltige Producte des Thier- und Pflanzenreichs. Eine Prüfung der Rohstoffe auf ihren Fettgehalt findet verhältnissmässig selten statt. Der Oelmüller begnügt sich, wenn er überhaupt etwas thut, mit einem Probeschlagen der Saat. Zweckmässiger ist es, wie dies auch in den nach dem Extractionsverfahren arbeitenden Fabriken geschieht, den Fettgehalt durch Ausziehen mit Aether, Schwefelkohlenstoff oder einem anderen Lösungsmittel zu bestimmen.

Eine Controle des **Betriebes** durch chemische Untersuchung findet in den Fabriken, welche sich mit der Gewinnung von Fetten und fetten Oelen beschäftigen, nicht statt. Ebensowenig wird daselbst das Haupterzeugniss, das Fett oder Oel, untersucht; wohl aber wird zuweilen in dem Nebenproduct, den Oelkuchen, der Fettgehalt durch Extraction mit Aether oder Schwefelkohlenstoff bestimmt. Die Fette sind dagegen sehr häufig Gegenstand der Untersuchung, wenn sie in andere Industrien eingehen sollen.

Fig. 107.

Fettgehalt. Zur Ermittelung des Fettgehaltes fetthaltiger Substanzen hat man besondere Apparate construirt, sogenannte Oleometer. Schon vor längerer Zeit ist ein solcher Apparat von Berjot [1]) vorgeschlagen. Vortheilhafter als dieser ist der Vohl'sche Oleometer [2]), welchen Fig. 107 zeigt.

Vohl's Oleometer. Vohl verwendet als Extractionsflüssigkeit ein bei 60° C. siedendes Destillationsproduct des pennsylvanischen Rohpetroleums, das bei + 12° ein specifisches Gewicht von 0,65 bis 0,68 hat und von ihm als Canadol bezeichnet wird. Sein Apparat ist aus Glas gefertigt und besteht aus vier Haupttheilen: *A* dem Extractor, *B* dem Siedekolben, *C* dem Helm und *D* dem Kühler. Der Extractor besteht aus der weiten Röhre *c c*, in welche die engere Röhre *b* eingeblasen ist. Letztere steht vermittelst der Röhre *e* mit dem Siedekolben *B* in Verbindung. Die Röhre *c c* ist seitlich am unteren Ende mit einem Tubulus *d* versehen, in welchen vermittelst eines Korkes die Röhre *o* eingefügt ist. Letztere mündet am Boden des Kolbens *B*, so dass sie stets mit Flüssigkeit gesperrt ist. Die weite Röhre *c c* hat oben seitlich einen Tubulus *f*, an welchem sich die zu einer feinen Oeffnung ausgezogene Röhre *g* befindet. Der Helm steht vermittelst der Röhre *h* mit der Röhre *b* und durch die Röhre *i* mit dem Tubulus *f* resp. mit der weiten Röhre *c c* des Extractors in Verbindung. Ferner steht er durch die Röhre *k* mit der Röhre *J* des Kühlapparats *D* in Verbindung; *m m* ist oben offen. Die Röhre *J* ist bei *n* auf ein Drittheil ihres lichten Durchmessers verjüngt.

Der Apparat wird in folgender Weise in Anwendung gebracht: Der Extractor *A* wird bei *d* mit einem Pfropfen reiner Baumwolle lose verschlossen, worauf man die Röhre *c* vermittelst eines Korkes einfügt. Hierauf bringt man den abgewogenen und zerkleinerten Samen durch den Tubulus *f* in die weite Röhre *c c*. Die Substanz

---

[1]) Bull. chim. appl. 1860, p. 453.

[2]) Dingl. pol. J. 200, S. 236 u. 410; Wagner, Jahresber. 1871, S. 672.

muss gleichmässig in dem Raume vertheilt werden und darf nur $^7/_8$ desselben ausfüllen. So gefüllt wird der Extractor mittelst der Röhren *e* und *o* mit dem Siedekolben *B* verbunden. Man giesst nun durch den Tubulus *f* so lange Canadol auf die Substanz, bis sich in *B* eine Flüssigkeitsschicht von ca. 2 cm angesammelt hat, setzt dann den Helm *C* mit dem Kühler *D* auf und füllt die Röhre *mm* mit kaltem Wasser oder Eis an. Der Apparat wird mittelst eines kräftigen Retortenhalters aufgestellt; zweckmässig benutzt man einen Retortenhalter mit doppelter Klemme, um sowohl *A* wie auch *B* zu befestigen. So vorgerichtet erhitzt man die Flüssigkeit in *B* zum Sieden. Die Dämpfe steigen durch die Röhre *e* nach *b* und fliessen condensirt so lange nach *B* zurück, bis der Inhalt in *cc* die Temperatur des siedenden Canadols erlangt hat. Ist dieses geschehen, so steigen die Dämpfe durch *h* nach dem Helm *C* und werden hier anfangs vollständig condensirt; später jedoch, wenn der Helm sich stark erhitzt hat, treten die Dämpfe durch *k* nach *J*, wo sie vollständig durch das kalte Wasser resp. Eis verdichtet werden und durch die seitlich gebogene Röhre *k* nach dem Helm zurückfliessen. Die verdichteten Canadoldämpfe fliessen durch *i* und den Tubulus *f* nach *A* und gelangen zuletzt durch die Röhre *o* nach *B* zurück. Die Röhre *g* dient zum Ein- und Auslassen der atmosphärischen Luft beim Temperaturwechsel. Auf diese Weise ist es möglich, mit verhältnissmässig wenigen Mengen Canadol ziemlich erhebliche Quantitäten Samen zu entölen. Wenn bei *o* die Flüssigkeit klar und farblos abfliesst, kann man annehmen, dass der Samen vollständig entölt ist. Das mit fettem Oel geschwängerte Canadol wird nun durch Destillation von dem fetten Oel getrennt und letzteres gewogen.

Um die lästige Abdestillation der Canadolauszüge zu vermeiden, hat Vohl versucht, den Oelgehalt auf volumetrischem Wege zu bestimmen. Das specifische Gewicht der Oele ist bedeutend höher, als das des Canadols, welches zum Extrahiren benutzt wird, weshalb das specifische Gewicht des Canadolauszugs mit der Zunahme des Gehalts an fettem Oel sich steigern muss. Vohl hat nun untersucht, welchem Gehalt an Oel ein bestimmtes specifisches Gewicht des Canadolauszugs bei den verschiedenen Oelen entspricht, und danach Tabellen für Rüböl, Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Nussöl, Mandelöl und Traubenkernöl entworfen [1]).

Bei allen Bestimmungen durch Extraction hat man zu berücksichtigen, dass der Oelgehalt stets etwas zu hoch gefunden wird, da ausser dem Fett auch etwas Harz und Farbstoff in Lösung gehen.

Erzeugniss. Uebersicht. Die Untersuchung der Fette und fetten Oele hat entweder den Zweck, ihre Identität festzustellen oder — und dies ist der häufigere Fall — sie auf ihre Reinheit zu prüfen. Es giebt wenig Artikel, die so vielen Verfälschungen ausgesetzt sind, wie die

[1]) Dingl. pol. J. 200, S. 410; Wagner, Jahresber. 1871, S. 677.

fetten Oele, und wenige, bei denen sich die Verfälschungen so schwer nachweisen lassen. Die Methoden, welche zur Untersuchung der Fette und fetten Oele dienen, lassen sich in drei Classen eintheilen: in organoleptische, in physikalische und in chemische Methoden.

Die organoleptischen Mittel, d. h. der Geruch, der Geschmack, die Farbe, sind beim Handel mit Oelen die am meisten angewandten Kriterien der Güte. Sie setzen selbstverständlich eine grosse Uebung voraus, sind aber keineswegs zuverlässig, da Farbe, Geruch und Geschmack der Oele sich nicht nur mit dem Alter, sondern auch mit der Abstammung ändern. So hat z. B. Leinöl aus russischer Saat einen anderen Geschmack als solches aus indischer Saat.

Von physikalischen Eigenschaften hat man das specifische Gewicht, den Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt und das elektrische Leitungsvermögen zu verwerthen gesucht; aber auch die auf diese Eigenschaften gegründeten Methoden sind wenig geeignet, um zur Erkennung der Fette und fetten Oele zu dienen.

Die chemischen Methoden sind nur von unbedingter Sicherheit, wenn es sich um den Nachweis von fremdartigen Beimengungen handelt, während sie ebenfalls von ziemlich zweifelhaftem Werth sind, wenn die Vermischung eines Fetts mit anderen Fetten nachzuweisen ist.

Ausführung der Untersuchung. *Organoleptische Methoden.* Prüfung durch den Geruchssinn. Den Geruch eines Oeles pflegt man zu prüfen, indem man es in der inneren Handfläche zerreibt; auch hat man vorgeschlagen, einige Tropfen des zu untersuchenden Oeles in einer kleinen Porcellanschale vorsichtig zu erwärmen und dieselbe Operation gleichzeitig mit einem anderen Oel derselben Art von bekannter Reinheit vorzunehmen.

Physikalische Methoden. Specifisches Gewicht. Die Prüfung durch das specifische Gewicht hat man schon frühzeitig zur Untersuchung der Oele benutzt. Es sind von verschiedenen Seiten besondere Aräometer, sogenannte Oelwagen, construirt, die sich dadurch auszeichnen, dass sie noch sehr geringe Unterschiede des specifischen Gewichtes angeben. Allein auch bei Anwendung sehr genauer Instrumente ist es schwierig, mit dickflüssigen Substanzen, wie die Oele, genaue aräometrische Messungen vorzunehmen. Laurot hat deshalb 1841 eine Oelwage construirt, mit welcher er die Oele bei einer Temperatur von 100° prüft. Doch auch mit solchen Mitteln ist wenig geholfen, zumal Scharling entgegen Lefèbvre's Behauptung nachgewiesen hat, dass sich nicht alle Oele durch die Wärme gleichmässig ausdehnen. Ausserdem sind die Schwankungen des specifischen Gewichts einer und derselben Oelgattung je nach Alter, Bereitungsart u. s. w. oft ebenso gross, als die Unterschiede zwischen einem Oele und einem anderen, das als Verfälschungsmittel dient. Bestimmungen des specifischen Gewichts sind deshalb, wie Scharling richtig bemerkt, nur als ein auf einzelne Fälle beschränktes und durchschnittlich nicht zuverlässiges Mittel

zur Erkennung der fetten Oele anzusehen. Das specifische Gewicht kann jedoch als brauchbares Unterscheidungsmerkmal dienen, wenn es sich darum handelt, ob zwei Oele identisch oder verschieden sind. Man färbt nach Donny[1]) die eine der Proben mit Alkanna etwas roth und lässt von ihr einen Tropfen langsam in die andere fallen. Derselbe wird schweben oder auf der Oberfläche schwimmen oder untersinken; nur im ersten Falle darf angenommen werden, dass die Oele identisch sind.

Schmelzpunkt. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes sind verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht; die wichtigsten sind folgende: 1) Man saugt das geschmolzene Fett in Haarröhrchen auf, lässt es wieder erstarren und stellt die Röhrchen in ein Gefäss mit Wasser. Man erwärmt langsam und beobachtet an einem in das Wasser getauchten Thermometer die Temperatur, bei welcher das Fett durchsichtig wird. 2) Man überzieht die Kugel eines Thermometers mit dem Fett, taucht das Thermometer in Wasser, welches man langsam erwärmt, und beobachtet die Temperatur, bei welcher das Fett sich ablöst. Dies Verfahren rührt von Pohl[2]) her. 3) Man bringt nach Bouis[3]) das verflüssigte Fett in enge, an beiden Seiten offene Glasröhren, welche nach dem Erstarren des Fettes unter Wasser gebracht und so lange erwärmt werden, bis das wieder flüssig gewordene Fett durch das in die untere enge Oeffnung eintretende Wasser bis auf das Niveau der umgebenden Wasserschicht heraufgedrückt wird. Bei allen drei Methoden muss man die Röhrchen, resp. das Thermometer, mit dem wieder erstarrten Fett erst einen oder, bei ganz weichen Fetten, zwei Tage lang bei Seite legen, bevor sie zum Versuche benutzt werden, da die Fette, namentlich die weichen, nach dem Schmelzen nur sehr langsam wieder ihre natürliche Festigkeit annehmen.

Bei der erstgenannten Methode wird also ein gewisser Grad der Durchsichtigkeit, bei den beiden anderen eine gewisse Beweglichkeit der Fetttheilchen als Schmelzpunkt angesehen. Dass dies nicht immer richtig ist, dass also die angewandten Methoden durchaus nicht correct sind, zeigt die ausserordentliche Verschiedenheit in den Schmelzpunkten, die man für einzelne Fette verzeichnet findet. So schwanken, um ein Beispiel anzuführen, die Angaben für den Schmelzpunkt des Rindertalgs zwischen 37° und 59,6° C. Wenn kleine Differenzen auch auf die natürliche Veränderlichkeit der Fette als Abscheidungen lebender Organismen zurückzuführen sind, so können dieselben doch nicht so bedeutend sein, ausserdem werden nach Wimmel[4]) einzelne Fette erst ganz durchsichtig bei einer Temperatur, die einige oder mehrere Grade höher ist als diejenige, bei welcher sie vollständig dünnflüssig geworden sind. Dies Verhalten zeigt z. B. das Schweineschmalz, der Rinds-[5]) und Hammeltalg.

[1]) Dingl. pol. J. 174, S. 78.
[2]) Polyt. C. 1855, S. 165.
[3]) Ann. Ch. Pharm. 44, S. 152.
[4]) Pogg. Ann. 133, S. 121.
[5]) Pogg. Ann. 140, S. 420.

Nimmt man bei dem Verfahren von Bouis Capillarröhrchen, so wird das Fett in denselben bei um so höherer Temperatur aufsteigen, je enger das Rohr ist. Aber auch bei Anwendung weiterer Röhrchen erhält man von einander abweichende Resultate, je nachdem man das Rohr mehr oder weniger tief in das Wasser eintaucht, und je nachdem die Temperatur des Wassers schneller oder langsamer steigt. Nach Rüdorff[1]) ergaben sich auf diese Weise Differenzen von ganzen Graden.

Die verhältnissmässig besten Resultate giebt nach den Beobachtungen des eben Genannten noch das Verfahren von Pohl; doch ist dabei nicht gleichgültig, wie dick die Fettschicht ist, mit welcher das Thermometer überzogen wird. Rüdorff wandte sie über 3 mm stark an.

Will man den Erstarrungspunkt eines Fettes bestimmen, so muss man dasselbe bei möglichst niedriger Temperatur schmelzen, so dass noch Theilchen ungeschmolzenen Fettes in der bereits flüssigen Masse schwimmen, und dann unter beständigem Umschütteln erstarren lassen. Notirt man dabei den Gang des eingetauchten Thermometers von Minute zu Minute, so zeigt sich, dass bei einigen Fetten die Temperatur bis zu einem gewissen Grade sinkt, dann eine Zeit lang constant bleibt und von da an weiter sinkt. Während der Zeit dieser constanten Temperatur erstarrt das Fett; sie ist also als Erstarrungspunkt anzusehen. Bei anderen Fetten sinkt die Temperatur bis zu einem gewissen Grade, während sie mehr und mehr erstarren; steigt dann aber um mehrere Grade, wobei die Fette ganz fest werden. Bei einigen dieser Fette ist das Maximum, auf welches die Temperatur steigt, constant, sie ist also als Erstarrungspunkt zu betrachten; andere Fette zeigen diese Constanz nicht, es ist deshalb nicht möglich, bei ihnen den Erstarrungspunkt genau zu ermitteln.

Prüfung mittelst des elektrischen Leitungsvermögens. Das elektrische Leitungsvermögen zur Prüfung der Oele zu benutzen hat schon vor längerer Zeit Rousseau versucht. Sein Verfahren gründet sich darauf, dass die fetten Oele, mit Ausnahme des Olivenöls, gute Elektricitätsleiter sind. Er hat zu seinen Untersuchungen einen besonderen Apparat construirt, Diagometer genannt, der jedoch keine genügende Sicherheit giebt. In jüngster Zeit ist Rousseau's Idee von Palmieri wieder aufgenommen, doch schwerlich mit besserem Erfolg.

Chemische Methoden. Unterscheidung trocknender von nicht trocknenden Oelen. Die chemische Constitution der flüssigen Fette liefert ein charakteristisches Merkmal, insofern sie die trocknenden Oele von den nicht trocknenden unterscheidet. Jedoch ist hiermit nichts zu erreichen, sobald es sich um Beimengungen von Oelen aus derselben Classe handelt. Das gewöhnliche Mittel, trocknende Oele in nicht trocknen-

[1]) Pogg. Ann. 140, S. 420.

den zu erkennen, ist die salpetrige Säure. Man bringt einige Tropfen des Oelgemisches in einem Reagensglase auf etwas Wasser und leitet in dasselbe das bei Einwirkung von Salpetersäure auf Eisenfeilspähne entstehende Gas. Es entsteht aus der Oelsäure der nicht trocknenden Oele eine starre Masse, Elaïdinsäure, die trocknenden scheiden sich auf der Oberfläche als flüssige Tropfen ab. Die Farbe des hier gebildeten Elaïdins ist charakteristisch für verschiedene Oele; doch sollen auch hierbei Unsicherheiten vorkommen. Dies mag darin liegen, dass die nicht trocknenden Oele von den trocknenden umhüllt und nicht immer deutlich abgeschieden werden.

Beobachtung der Temperaturerhöhung, welche bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die fetten Oele eintritt. Maumené (1852) und später Fehling haben zur Prüfung der Reinheit der Oele vorgeschlagen, die Temperaturerhöhung, welche sich bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf die fetten Oele ergiebt, zur Prüfung der Reinheit der letzteren zu verwenden. Noch neuerdings hat der zuerst genannte Chemiker in einer Abhandlung über die Fälschung der Oele[1]) diese Methode als die einzige bezeichnet, aus der man gültige Schlüsse ziehen darf. Wenn wir nun auch diesem Urtheil nicht beistimmen können und das Verfahren als für viele Fälle nicht ausreichend bezeichnen müssen, so lässt sich doch nicht leugnen, dass es öfter als Erkennungsmittel dienen kann, z. B. um trocknende Oele von nicht trocknenden zu unterscheiden, da erstere bei weitem stärker sich erhitzen als letztere.

Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, dass man abgewogene Mengen Oel und Säure unter Umrühren mit einem Thermometer mischt und dabei das Maximum der Temperaturerhöhung beobachtet. Dieselbe Untersuchung hat man sodann unter ganz gleichen Verhältnissen mit einem typischen Oele vorzunehmen und beide Resultate miteinander zu vergleichen.

Andere chemische Reactionen. Die chemischen Reactionen, die man sonst angewandt hat, um die Fette zu unterscheiden, beziehen sich mehr auf unwesentliche Bestandtheile, welche die letzteren bei ihrer Darstellung aus dem Pflanzen- oder dem Thierkörper, von dem sie abstammen, aufgenommen haben und zurückhalten. So hat Mailho die Beobachtung gemacht, dass das Oel aller Cruciferen, mit wässeriger Kali- oder Natronlauge in der Wärme behandelt, in Folge des Gehalts irgend einer Schwefelverbindung Kalium- resp. Natriumsulfid bildet, dass diese Bildung aber bei Behandlung anderer Oele nicht eintritt[2]). Er kocht 25 bis 30 g des fraglichen Oeles mit einer Lösung von 2 g reinem Natronhydrat in 20 g Wasser und filtrirt dann durch ein vorher genetztes

[1]) Les corps gras industriels, 1879, p. 229.

[2]) Nach E. Baudouin's Beobachtung zeigen die Sesamöle von Kurrachee ebenfalls Schwefelreaction. (Vergl. Zeitschr. f. das chemische Grossgew. 1878, S. 771.)

Filter. Ein Streifen Papier, der mit Bleizucker- oder Silberlösung befeuchtet worden, wird schwarz, sofern das Oel von einer Crucifere herrührt oder solches beigemengt enthält. Kocht man in einer Silberschale, so wird diese schwarz, auch wenn nur 1 Proc. des Oeles aus dem Oel einer kreuzblüthigen Pflanze bestand. Es kommt zuweilen vor, dass die Fässer, welche zum Transport der Oele dienen, mit schwefelhaltigen Laugen gespült sind, und das Oel dann, obwohl rein, obige Reaction giebt. Um diesen Irrthum zu vermeiden, genügt es das Oel zuvor mit reinem Wasser zu waschen und dabei mit einem Silberspatel umzurühren; das im Wasser lösliche Schwefelalkali schwärzt das Silber. Man setzt das Waschen fort, bis das Wasser keine Spuren von Schwefel mehr enthält; sodann kann man in obiger Weise auf Cruciferenöl prüfen.

Als eine Modification des Mailho'schen Verfahrens ist das von Schneider[1]) anzusehen, der das Oel, welches auf Rubölgehalt untersucht werden soll, mit seinem doppelten Volumen Aether schüttelt, 20 bis 30 Tropfen einer gesättigten alkoholischen Lösung von Silbernitrat zusetzt und die Färbung des Oeles beobachtet. Bei einem Gehalt an Rüböl wird es braun bis schwarz.

Für die einzelnen flüssigen Fette haben sehr umfangreiche Zusammenstellungen chemischer Kennzeichen C. Calvert[2]) und Th. Chateau[3]) geliefert. Der zuerst genannte Chemiker wendet an:

1. *Aetznatronlösung von 1,340 specif. Gew.* 1 Vol. davon mit 5 Vol. des Oeles gemischt und bis zum Kochen erwärmt, erzeugt mit den Thranen eine dunkelrothe Färbung, während andere Oele nur eine gelbe, gelbbraune oder schmutzigweisse Färbung annehmen. Noch 1 Proc. Fischöl wird durch die rothe Farbe angezeigt. Ferner wird dadurch mit Leinöl eine weiche, mit Hanföl eine feste Seife erzeugt.

2. *Schwefelsäure von 1,475 specif. Gew.* Wird 1 Raumtheil derselben mit 5 Raumtheilen des Oeles gemischt und die Mischung 15 Minuten der Ruhe überlassen, so färben sich Hanföl und Leinöl intensiv grün. Eine Beimengung von 10 Proc. dieser zu anderen Oelen lässt sich noch leicht erkennen. Der Thran färbt sich damit roth, so dass noch 1 Proc. desselben in Mischungen erkannt werden soll.

3. *Schwefelsäure von 1,530 specif. Gew.* 1 Vol. derselben wird mit 5 Vol. des Oeles vermischt und 5 Minuten der Ruhe überlassen. Hanföl, Leinöl, Nussöl und Thran geben scharfe Färbungen.

4. *Schwefelsäure von 1,635 specif. Gew.* Mischung und Behandlung wie in No. 3. Diese Säure verdient besondere Beachtung wegen ihrer von der vorhergehenden abweichenden Reactionen. Durch sie

[1]) Dingl. pol. Journ. 161, S. 465.
[2]) Dingl. pol. Journ. 232, S. 282.
[3]) Th. Chateau, Die Fette, bearbeitet von Hugo Hartmann, Leipzig 1864.

lassen sich 10 Proc. Rüböl in Olivenöl, ferner Thran in Klauenfett, Schweineschmalz in Mohnöl, Nussöl in Olivenöl erkennen.

5. *Salpetersäure von 1,180 specif. Gew.* Man nimmt 1 Vol. auf 5 Vol. Oel, schüttelt stark und lässt dann 5 Minuten ruhig stehen. 10 Proc. Hanföl in Leinöl sind dadurch zu erkennen.

6. *Salpetersäure von 1,220 specif. Gew.* Mischung und Behandlung wie bei No. 5. Sesamöl, Hanföl, Nussöl und Mohnöl geben damit deutliche Reactionen nicht nur für sich, sondern auch in Mischungen, in welchen sie sich bis zu 10 Proc. befinden.

7. *Salpetersäure von 1,330 specif. Gew.* Behandlung wie bei No. 5 und 6. 10 Proc. Wallnuss- oder Sesamöl in Olivenöl werden dadurch erkannt. Lässt man auf die Behandlung mit Salpetersäure eine Reaction mit Natronlauge von 1,340 specif. Gew. folgen, so lassen sich Wallnussöl, Sesamöl und Mohnöl erkennen. Ersteres giebt eine faserige, halbverseifte Masse, während die beiden anderen nicht verseifen und als Oel obenauf schwimmen. Die untere Flüssigkeit ist roth bei Gegenwart von Sesamöl, farblos bei der von Mohnöl. Auch Rüböl und Nussöl lassen sich durch die nacheinander folgende Behandlung von Salpetersäure und Natronlauge unterscheiden. Das erstere wird durch die Salpetersäure roth; ein Ueberschuss von Lauge vermehrt diese Färbung und liefert eine halbverseifte, schmierige Masse.

8. *Phosphorsäure, syrupartige (mit 3 Aeq. Wasser).* Diese Säure liefert bei 1 Vol. auf 5 Vol. Oel eine höchst charakteristische Reaction auf Thran, von dem ein Tausendstel in einem anderen Oel noch erkannt wird, da sich das betreffende Oel stark roth färbt, eine Färbung, welche bald ins Schwarze übergeht.

9. *Salpetersäure von 1,33 und Schwefelsäure von 1,345 specif. Gew.*, zu gleichen Raumtheilen gemischt. Wird von der Mischung 1 Vol. zu 5 Vol. Oel gesetzt, so bleiben nur Mohnöl, Olivenöl und Wallnussöl durch das Reagens ungefärbt. Daher kann jedes diesem zugesetzte Oel, namentlich Sesamöl, das grün wird, erkannt werden.

10. *Königswasser*, bestehend aus 25 Vol. Salzsäure und 1 Vol. Salpetersäure von 1,330 specif. Gew. 1 Vol. des Gemisches auf 5 Vol. des zu prüfenden Oeles. An und für sich giebt dies Reagens wenig Eigenthümliches, wohl aber, wenn man unmittelbar nach demselben Natronlauge anwendet.

Das Weitere zeigt die folgende Tabelle:

	Aetznatron	Schwefelsäure			Salpetersäure	
	1,340	1,475	1,530	1,635	1,180	1,220
Olivenöl	blassbraun	blassgrünlich	grünlich	grün	grünlich	grünlich
Kokosöl	weisslich	—	schmutzigweiss	bräunlich	—	—
Rüböl	schmutziggelbweiss	—	nelkenfarben	braun	—	—
Mohnöl	ebenso	—	schmutzigweiss	—	—	orangegelb
Wallnussöl . . .	ebenso	bräunlich	grün	braun	gelb	roth
Sesamöl	ebenso	grünlich	schmutziggrün	—	orangegelb	ebenso
Ricinusöl . . .	weiss	—	schmutzigweiss	—	—	—
Hanföl	braungelb, starr	dunkelgrün	dunkelgrün	dunkelgrün	schmutziggrün	braungrün
Leinöl	gelbflüssig	grün	schmutziggrün	grün	gelb	gelb
Schweineschmalz	weissroth	trübweiss	trübweiss	bräunlich	—	—
Klauenfett . . .	schmutziggelblichweiss	gelblich	schmutzigbräunlich	braun	blassgelb	blassgelb
Walfischthran .	dunkelroth	blassroth	roth	tiefbraun	ebenso	ebenso
Leberthran . .	ebenso	purpur	purpur	ebenso	—	—

Prüfung auf Verunreinigungen. Die Verfälschung der Fette mit fremdartigen Substanzen ist weit leichter und sicherer nachzuweisen, als die bisher betrachteten Untersuchungen von Verunreinigungen eines Fettes durch ein anderes. Es kommen hier vorzugsweise Harze, Harzöle und Mineralöle in Frage. Dieselben sind durch ihre Löslichkeit in Alkohol leicht nachzuweisen. Mischt man nach Smith das fragliche Oel mit rectificirtem Weingeist (specif. Gew. 0,88 bis 0,9), kocht einige Minuten, lässt abkühlen und versetzt nach dem Abgiessen die weingeistige Lösung mit weingeistiger Bleizuckerlösung, so entsteht bei Harzgehalt ein weisser klumpiger Niederschlag. Nach Jüngst[1]) lösen 100 Gew.-Thle. Alkohol von 0,83 specif. Gew. bei 15° C.

[1]) Dingl. pol. Journ. 161, 307.

Salpetersäure + Aetzlauge		Phosphorsäure	Schwefel- und Salpetersäure	Königswasser + Aetznatron	
1,330	1,340				1,340
grünlich	weissflüssig	grünlich	orange	—	weisslich
—	weissfest	—	blassorange	—	weissstarr
—	weissflüssig	—	tiefbraun	—	schmierig-weissgelb
roth	rosaflüssig	—	blassgelb	—	rosaflüssig
tiefroth	rothstarr	gelbbraun	dunkelbraun	gelb	schmierig-orange
ebenso	roth, unten braun	—	grün in Roth übergehend	ebenso	orange, unten braun
—	schmierig-weiss	—	braunroth	—	schmierig-blassroth
braungrün	braun-schmierig	grün	grün ins Schwarze ziehend	grün	schmierig-braun
grün ins Braune übergehend	gelbflüssig	grünlich-braun	ebenso	gelbgrün	flüssig-orange
blassgelb	flüssig	—	braun	—	flüssig-braun
blassbraun	weissflüssig	—	braun	blassgelb	schmierig-gelbbraun
roth	flüssig	dunkelroth	ebenso	ebenso	flüssig-orange
ebenso	ebenso	ebenso	ebenso	gelb	ebenso

0,534 Gew.-Thle. Ruböl, 0,602 Leinöl, 0,561 Traubenkernöl, aber 4,97 Harzöl. Letzteres lässt sich quantitativ bestimmen, indem man 20 ccm des zu prüfenden Oeles in eine 200 ccm fassende Bürette, die noch in 0,2 ccm eingetheilt ist, bringt, dieselbe mit Alkohol von genannter Stärke vollfüllt, schüttelt und 24 Stunden stehen lässt. Das Oelvolumen ist vermindert, die Volumverminderung mit 20 multiplicirt giebt die Procente Harzöl an. Die Mineralöle bestimmt Thompson[1]), indem er das zu prüfende Oel mit einer Lösung von Aetzkali in Alkohol verseift (5 g Oel, 2 g Aetzkali, 25 ccm Alkohol von 90 Proc.). Die Seife wird sodann mit Sand gemischt, der Alkohol im Wasserbade bei einer Temperatur, die 50° nicht übersteigt, verdunstet und der Rückstand mit Petroleumsprit

[1]) Neue Wochenschrift für Oel- und Fettwaarenhandel 1879, S. 243.

ausgewaschen. Aus dem Auszuge wird der Petroleumsprit durch Verdunsten bei 50° entfernt; der Rückstand giebt das Mineralöl.

Schwefelsäure, Blei und Alaun können sich in Folge unvollkommener Entfernung nach der Raffinirung in mehreren Fetten finden. Schwefelsäure wird durch tüchtiges Schütteln mit destillirtem Wasser, Absitzenlassen und Zusatz von Bariumchlorid, Blei durch Schütteln mit Essigsäure und einigen Tropfen Salpetersäure und Versetzen mit Schwefelwasserstoff, Alaun durch Schütteln mit Wasser, dem etwas Salpetersäure beigemischt worden, Eindampfen der wässerigen Lösung und Versetzen mit Ammoniak gefunden.

Verfälschung der wichtigsten Oele und Fette. *Rüböl.* Die Hauptverfälschung für Rüböl ist jetzt Harzöl. Das letztere lässt sich, wie schon erwähnt, durch seine leichte Löslichkeit in Alkohol erkennen. Das Rüböl wird wohl auch mit Thran, seltener mit Leinöl gefälscht. Werden 15 bis 20 Tropfen des fraglichen Oeles auf einen weissen Porcellanteller gebracht, und mit 1 Tropfen Schwefelsäure von 66° B. versetzt, so giebt Rüböl einen grünlich braunen Hof, in der Mitte desselben befinden sich einige hellbraune Streifen; beim Umrühren wird das Ganze sogleich grünlichblau und erst nach Zusatz der fünf- bis sechsfachen Säuremenge bräunlich. Thran zeigt dabei unter Eintreten einer eigenthümlichen Bewegung der Flüssigkeit eine rasch zunehmende Färbung in Roth; beim Umrühren wird der Thran schneller roth und dann violett. Bis zu 10 Proc. Thran sollen sich in dem Rüböl durch die Beimengung der rothen Färbung zu der grünblauen noch leicht erkennen lassen. Werden 5 Vol. Rüböl mit 1 Vol. Natronlauge von 1,34 specif. Gew. geschüttelt, so ergiebt sich nur dann eine weisse Masse, wenn weder Thran, noch Hanföl, noch Leinöl zugegen sind.

Olivenöl. Dasselbe ist sehr vielen Verfälschungen, die sich meist schwer nachweisen lassen, ausgesetzt. Ein gewöhnliches Verfälschungsmittel ist Sesamöl. Von der grossen Anzahl von Methoden, welche zur Prüfung des Olivenöls vorgeschlagen sind, können wir hier nur die wichtigsten anführen. Calvert mischt Salpetersäure von 1,33 und Schwefelsäure von 1,845 specif. Gew. zu gleichen Raumtheilen und setzt 1 Vol. dieser Mischung zu 5 Vol. des Oels. Nur Oliven-, Mohn- und Wallnussöl bleiben durch dieses Reagens ungefärbt; daher kann man jedes andere diesen zugesetzte Oel erkennen, namentlich Sesamöl, welches grün wird. Von letzteren sollen sich auf diese Weise noch 10 Proc. im Olivenöl nachweisen lassen. E. Baudouin[1]) weist die Gegenwart von Sesamöl dadurch nach, dass er $^2/_3$ Oel mit $^1/_3$ Salzsäure von 22° B., in der zuvor $^1/_2$ bis 1 dg Zucker aufgelöst sind, einige Minuten tüchtig schüttelt und dann absitzen lässt. Die Salzsäure scheidet sich ab und färbt sich allmälig rosa, und zwar mehr oder weniger intensiv je nach dem Gehalt

[1]) Zeitschr. f. das chem. Grossgew. 1878, S. 771.

an Sesamöl; übersteigt der letztere 10 Proc., so nimmt das Oel dieselbe Farbe an. Erdnussöl, dem Olivenöl beigemengt, soll schon bei + 8° C. sandartige Körnchen absetzen, während reines Olivenöl erst bei 4° C. Körnchen ausscheidet. Mohnöl und Baumwollsaatöl lassen sich im Olivenöl an der Temperatursteigerung erkennen, welche nach der Mischung mit concentrirter Schwefelsäure eintritt.

Die Reinheit und Tauglichkeit des Olivenöls für die Türkischrothfärberei. Dieses prüft E. Kopp[1]) nach folgendem Verfahren, welches sich auf die schnelle und vollständige Umwandlung des Oleïns im Olivenöl in festes und farbloses Elaïdin stützt. Man giesst in ein Reagensglas 9 Vol. des zu untersuchenden Oeles und hierauf 1 Vol. gewöhnliche Salpetersäure von 36 bis 40° B. Diese letztere sinkt sogleich unter. Nun fügt man einige kleine Kupferdrahtstückchen oder Kupferspähne hinzu. Es entwickelt sich Stickoxyd, welches sich zuerst in der Salpetersäure löst und zur Bildung von salpetriger Säure Veranlassung giebt. Die Gasblasen steigen nach und nach in immer grösserer Menge durch das Oel. Man mischt jetzt das Oel mittelst eines Glasstabes innig mit der durch Kupfernitrat blau gefärbten Säure. Nach 5 bis 6 Minuten wiederholt man dieses Mischen und lässt nun das Gemenge an einem kühlen oder wenigstens nicht zu warmen Orte ruhig stehen. Gutes, reines Olivenöl erstarrt in 1 bis 2 Stunden zu einer harten, brüchigen, weissen Masse, welche auch nach längerem Stehen sich nicht dunkelgelb oder gelbbraun färbt. Ein gefälschtes Olivenöl erfordert zum Erstarren weit mehr Zeit, die Masse ist weniger hart und fest, oft butterartig, und nimmt nach 12 bis 24 Stunden gewöhnlich eine Missfarbe an.

Leinöl. Dieses wird öfter mit Harzöl, seltener mit Rüböl versetzt. Eine Vermischung mit ersterem wird durch Schütteln mit starkem Weingeist, eine Verfälschung mit letzterem aus den Graden der Temperaturerhöhung erkannt, welche beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure erfolgt. Man mischt zu dem Ende 9 Thle. concentrirte Schwefelsäure mit 1 Thl. Wasser und wendet auf 50 Thle. Leinöl 17 Thle. von diesem Gemisch an. Auf diese Weise steigt nach Faisst und Knaus die Temperatur bei reinem Leinöl um 75°, bei Leinöl mit 5 Proc. Rüböl um 73,1°, bei Leinöl mit 20 Proc. Rüböl um 67,5° u. s. w.

Thran. Dieser wird häufig mit Harzöl gefälscht. Bei Prüfung mit Weingeist hat man zu beachten, dass die Thrane fast immer freie Fettsäuren enthalten, die sich ebenfalls im Alkohol lösen. Man hat deshalb den weingeistigen Auszug abzudampfen und den Rückstand zu prüfen.

Bienenwachs. Dieses soll öfter in betrügerischer Weise mit Erbsen- und Bohnen-, auch mit Ziegelmehl versetzt werden. Die ersteren

---

[1]) Bolley's Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen. 5. Aufl. von Carl Stahlschmidt, Leipzig 1879.

findet man, wenn man das Wachs in Terpentinöl löst, wo jene Verfälschungen nicht mit in Lösung gehen, das Ziegelmehl findet man beim Einäschern. — Die Hauptverfälschungsmittel für Wachs sind Harze, Fette, Paraffin und Pflanzenwachs.

Das Harz lässt sich durch Kochen des Wachses mit der vier- bis fünffachen Menge Weingeist, Erkaltenlassen, Filtriren und Verdunsten des Filtrats an dem spröden Rückstand, welcher bleiben wird, leicht erkennen.

Talg giebt sich im Wachs, wenn seine Menge nicht allzugering ist, durch den Geschmack, welchen es beim Kauen annimmt, zu erkennen. Wachskerzen, die mit Talg versetzt sind, zeigen beim Ausblasen Acroleïngeruch. Das beste Mittel Talg in Wachs nachzuweisen ist nach Gottlieb die Aufsuchung der Oelsäure, die er nach folgender Methode bewerkstelligt. 15 g Wachs werden mit 90 bis 100 g Kalilauge von 1,2 specif. Gew. in einer Silber- oder Kupferschale unter fortwährendem Umrühren verseift. Nach einer halben Stunde ist ein Seifenleim entstanden, der noch eine Stunde gerührt und gekocht wird. Die gebildete Seife wird mit kaltem Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und das Gemenge in fortwährendem Kochen erhalten, bis das Wachs klar obenauf fliesst und nach dem Erkalten abgenommen werden kann. Die Wachsschicht schmilzt man im Wasserbade und setzt unter fortwährendem Umrühren sehr fein gepulverte Bleiglätte zu, bis die Masse nichts mehr aufnimmt, was sich an dem Aufhören des Blasserwerdens erkennen lässt. Die, Bleiseife haltende Masse bringt man in einen verschliessbaren Kolben, übergiesst sie mit Aether und lässt diesen drei Stunden lang unter öfterem Schütteln darauf einwirken. Die ätherische Lösung wird sodann abfiltrirt und auf einen Gehalt an ölsaurem Blei geprüft. Schwefelwasserstoff erzeugt darin, wenn wenigstens 8 Proc. Wachs dem Talg zugesetzt wurden, einen starken, schwarzbraunen Niederschlag, aber auch bei nur 3 Proc. eine deutliche Färbung. Weil indessen auch bei reinem Wachs unter den erwähnten Umständen Spuren von Bleioxyd vom Aether aufgenommen werden und dieser durch Schwefelwasserstoff eine geringe Färbung erfährt, so ist zu rathen, die ätherische Flüssigkeit mit etwas verdünnter Salzsäure, die das Bleioxyd aufnimmt, zu schütteln, die Aetherschicht abzuheben und verdunsten zu lassen und die zurückbleibende Masse zwischen zwei Blättern geleimten Papieres zu pressen, wobei, wenn das Wachs talghaltig war, auf diesem ein Fettfleck bleibt, nichts aber zu bemerken ist, wenn das Wachs rein war. Einen anderen Theil des Rückstandes nach Verdunstung des Aethers kann man mit Ammoniak behandeln und die Lösung mit Calciumchloridlösung versetzen. Es erfolgt, wenn das Wachs ganz rein war, kaum eine Trübung, bei einem Zusatz von auch nur 3 Proc. Talg eine deutliche weisse Fällung.

Um Stearinsäure im Wachs zu erkennen, empfiehlt Vogel das letztere in Chloroform zu lösen. Dieses zerlegt nach den Beobach-

tungen des genannten Chemikers bei gewöhnlicher Temperatur das Wachs in Körper, deren einer, etwa 25 Proc. ausmachend, weich, klebrig und leicht löslich ist, während der andere, 75 Proc. des Wachses betragend, ungelöst bleibt. Da Talg und Stearinsäure sich gleichfalls in Chloroform rasch und vollständig bei gewöhnlicher Temperatur lösen, so lässt sich dadurch die Menge von Talg und Stearinsäure im verfälschten Wachs bestimmen. Zu diesem Zwecke schüttelt man einen Gewichtstheil des Wachses möglichst fein zertheilt in einem verschlossenen Fläschchen mit der sechs- bis achtfachen Gewichtsmenge Chloroform, filtrirt und wägt den Rückstand. Beträgt derselbe 75 Proc. des untersuchten Wachses, so war dasselbe rein; ist sein Gewicht geringer, so ist das Fehlende Talg oder Stearinsäure; wiegt der Rückstand mehr, so enthält das Wachs andere Beimengungen.

Paraffin kann dem Wachs ohne auffallende Aenderung des Ansehens zu $^3/_4$ zugesetzt werden, lässt sich aber nach Landolt[1]) mit rauchender Schwefelsäure nachweisen, welche das Wachs verkohlt, das Paraffin aber kaum angreift. R. Wagner[2]) bestimmt das specifische Gewicht des Wachses; liegt dasselbe höher als 0,961, so ist es unverfälscht. Er bringt zu dem Zwecke eine Probe des Wachses auf Weingeist von 0,961 specif. Gew.; schwimmt es auf der Flüssigkeit, so ist weiter auf Paraffin zu prüfen; sinkt es unter, so ist es unverfälscht.

Eine Verfälschung des Bienenwachses mit japanischem Wachs ist daran zu erkennen, dass ein Zusatz von mehr als 5 Proc. die Mischung merklich spröder macht.

Ed. Donath[3]) lieferte eine ausführliche Arbeit über Wachsuntersuchung und giebt dabei einen systematischen Gang für dieselbe.

3) Stearin.

Rohstoff. (Fette, Schwefelsäure und häufig Kalk.) Die Untersuchung der Fette erfolgt nach den im vorigen Capitel angegebenen Methoden, die Prüfung des Kalks und der Schwefelsäure in bekannter Weise.

Betrieb. Der Verseifungsprocess bedarf der Controle, da sowohl bei der sogenannten sauren Verseifung wie bei der Verseifung im Hochdruckapparat (Autoclave) mit wenigen Procenten Kalk leicht grössere oder geringere Mengen Neutralfett der Zersetzung entgehen und die in den Fettsäuren verbleibenden Neutralfette bei späteren Operationen zu

[1]) Wagner, Jahresber. 1861, S. 648.
[2]) Wagner, Jahresber. 1867, S. 713.
[3]) Dingl. pol. Journ. 205, S. 131; Wagner, Jahresber. 1872, S. 837.

Verlusten Anlass geben. Den Autoclaven versieht man, um Proben ziehen zu können, an der Seite mit einem kleinen Hahn. Von den auf diese Weise erhaltenen Proben werden, wenn, um ein Beispiel zu gebrauchen, mit 3 Proc. Kalk verseift wurde, 50 g zuerst mit 3 g Schwefelsäure von 66° B., die zuvor mit 25 g Wasser verdünnt waren, und hinterher noch mit reinem Wasser gekocht. Von den so gewonnenen Fettsäuren werden 10 g in 500 g Alkohol von 96 Proc. im Wasserbade gelöst, wozu gewöhnliche Flaschen mit nicht zu engem Halse brauchbar sind. Nach beendigter Lösung schliesst man die Flaschen mit einem Korke und stellt sie zum Abkühlen hin. Die Neutralfette scheiden sich dabei flockig aus, so dass man bei einiger Uebung aus diesen Ausscheidungen sofort einen Schluss auf deren Menge ziehen kann. Eine quantitative Bestimmung lässt sich sehr schnell ausführen durch Filtriren, Nachwaschen mit kaltem Alkohol, Lösen des Filterinhaltes mit Aether und Verdampfen der ätherischen Lösung in einem tarirten Schälchen. Obwohl diese Probe nur Annäherungsresultate liefert, da sich Neutralfette in stark fettsäurehaltigem Alkohol nicht unbedeutend lösen, und die Temperatur die Ausscheidungen beeinflusst, so giebt die Methode doch bei genauem Einhalten gleicher Verhältnisse und Anwendung einer grossen Alkoholmenge vollkommen brauchbare Resultate [1]). — Bei der sauren Verseifung verfährt man analog; nur fällt das Kochen der Proben mit verdünnter Schwefelsäure fort.

Erzeugniss. Stearin. Dieses Haupterzeugniss der Stearinfabriken prüft man nach einer der im Früheren angegebenen Schmelzpunktebestimmungsmethoden.

Da das Stearin zuweilen mit Neutralfetten, namentlich Cocosöl, ferner mit Paraffin versetzt wird, so hat man auch auf solche Zusätze seine Aufmerksamkeit zu richten. Doch ist es, wenn dieselben ein gewisses Maass nicht überschreiten, häufig nicht möglich, mit Sicherheit anzugeben, ob eine Fälschung vorliegt, da Stearin sowohl geringe Mengen Neutralfette wie auch dem Paraffin ähnliche Kohlenwasserstoffe enthalten kann, erstere in Folge unvollkommener Verseifung, letztere, wenn es durch saure Verseifung und Destillation gewonnen ist. Die Neutralfette sind nachzuweisen durch Lösen in kochendem Alkohol in ähnlicher Weise, wie dies bei der Controle der Verseifung ausgeführt ist; das Paraffin dadurch, dass es sich nicht verseifen lässt.

Oleïn (Oelsäure). Im Handel unterscheidet man saponificirtes und destillirtes Oleïn; letzteres steht niedriger im Preise. Zur Unterscheidung dieser beiden Sorten wird empfohlen eine Probe mit salpetriger Säure zu behandeln, die saponificirte Oelsäure soll in Folge der Bildung von Elaïdinsäure fest werden, die destillirte nicht. Doch ist

[1]) Vgl. Franz Nitsche, Dingl. pol. J. 220, S. 459.

hierbei zu bemerken, dass gegenwärtig die Unterscheidung destillirtes und saponificirtes Oleïn jede Bedeutung verloren hat, da jetzt ein grosser Theil des im Handel vorkommenden sogenannten saponificirten Oleïns destillirtes ist, welches sich auch in nichts von dem aus der Kalkverseifung hervorgegangenen unterscheidet. Dass das destillirte Oleïn in Misscredit gekommen ist, hat seinen Grund darin, dass früher, als man die Fette bei der Verseifung längere Zeit mit grösseren Mengen concentrirter Schwefelsäure behandelte, sich im Destillat stets grössere Mengen unverseifbarer Verbindungen fanden. Auch heute noch kommen im Handel destillirte Oleïne vor, die grössere Mengen unverseifbarer Verbindungen enthalten. Solche Oleïne sind natürlich für die Seifenfabrikation von geringem Werth und nur sie werden gewöhnlich als destillirte bezeichnet. Das beste Mittel zur Prüfung des Oleïns besteht darin, dass man dasselbe auf einen Gehalt an nicht verseifbaren Verbindungen untersucht. Dies wird ebenso ausgeführt, wie es bei der Untersuchung von Fetten auf einen Gehalt an Mineralöl geschildert ist. Statt wie Thompson die Seife mit Sand zu mischen, kann man dieselbe auch nach Verdunstung des Alkohols im Wasserbade in heissem Wasser lösen, wobei die etwa vorhandenen Kohlenwasserstoffe ungelöst bleiben.

Glycerin. Dasselbe wird von den Stearinfabriken in einer Concentration von 24 bis 30° B. und mehr oder weniger dunkelbraun gefärbt in den Handel gebracht. Es ist zu untersuchen auf Kalk, Schwefelsäure, Chlor und auf seine leichtere oder schwerere Entfärbbarkeit durch Knochenkohle.

4) Glycerin.

Uebersicht. Die Glycerinraffinerie wird entweder durch Behandlung des Glycerins mit Knochenkohle ausgeführt (raffinirtes Glycerin) oder durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf (destillirtes Glycerin). Ausser farblosem destillirtem und raffinirtem Glycerin kommen im Handel auch halbraffinirte Sorten vor, die meist dadurch hergestellt werden, dass man das Glycerin nur kurze Zeit mit Knochenkohle in Berührung lässt; zuweilen aber auch dadurch, dass man den Farbstoff zum Theil mit essigsaurem Blei niederschlägt. — Wie die Untersuchung des Rohstoffs zu erfolgen hat, ist bereits oben behandelt.

Erzeugniss. Das gereinigte Glycerin ist zu prüfen auf einen Gehalt an Kalk, Schwefelsäure und Chlor, sowie auf Geruch und Geschmack. Raffinirtes Glycerin enthält stets wenigstens Spuren von den angegebenen fremden Stoffen; dagegen darf destillirtes, chemisch reines Glycerin weder auf Zusatz von Ammoniak und Ammonoxalat noch von Salpetersäure und Silbernitrat eine Trübung geben; auch darf es in

der flachen Hand gerieben nicht riechen und bei Zusatz von Silbernitrat sich nicht färben.

Man findet vielfach angegeben, dass Glycerin häufig mit Zucker versetzt werde; dem Referenten ist in seiner langjährigen Praxis eine solche Fälschung nicht vorgekommen und müssen wir bezweifeln, dass bei heutigen Glycerinpreisen solche überhaupt stattfinden. Nachzuweisen wäre ein Gehalt an Zucker einmal durch die optische Probe, dann auch durch Schütteln mit Chloroform, in welchem Rohr- und Traubenzucker unlöslich sind und sich krystallinisch am Boden ausscheiden, während nach Wittstein's Beobachtung das Glycerin zuerst in Chloroform sich vertheilen, dann über demselben schwimmen soll.

Die halbraffinirten Glycerine sind auf einen Gehalt an Blei zu prüfen.

5) Seife.

Uebersicht. Rohstoff. (Fette, Oelsäure, Harz und Alkalien.) Die Prüfung der Alkalien erfolgt in den grösseren Seifenfabriken jetzt gewöhnlich auf alkalimetrischem Wege. Die Fette pflegen in den deutschen Seifensiedereien nicht untersucht zu werden; wohl aber geschieht dies in den grösseren Seifenfabriken Marseille's, die fast alle mit chemischen Laboratorien versehen sind. Die Prüfung erfolgt nach den S. 610 ff. angegebenen Methoden.

Betrieb. Das Zwischenproduct der Seifenfabrikation, die Laugen, werden entweder nur mit der Senkwage gemessen, oder es wird auch wohl durch Hineintropfen von Säure geprüft, ob die Laugen noch stark kohlensäurehaltig sind. — Das Seifesieden selbst wird nirgends durch chemische Reactionen controlirt; die Controle erfolgt vielmehr durch Proben, die ganz auf empirischen Grundsätzen beruhen.

Erzeugniss. Die Seifen des Handels werden als Kali- oder Schmierseifen und als Natron- oder harte Seifen unterschieden. Letztere sind entweder Kern- oder Leimseifen. Die Leimseifen pflegen wasserhaltiger zu sein als die Kernseifen und vermögen leichter und mehr fremde Beimengungen aufzunehmen. Dem kohlenstoffhaltigen Bestandtheile nach lassen sich zwei Gruppen unterscheiden: Fettseifen und Harzseifen; doch kommen reine Harzseifen niemals vor, da sich in den Seifen des Handels immer nur ein Theil des Fettes durch Harz ersetzen lässt.

Die Seifen werden vielfach verfälscht, und sind deshalb, sowie auch weil manche Industriezweige an die zu verwendenden Seifen bestimmte Anforderungen stellen, häufig Gegenstand der Untersuchung. Bei einer solchen kommen in Betracht:

1. Der Wassergehalt, 2. das Verhältniss von Fettsäure zum Alkaligehalt, 3. die Natur des Alkalis und der Fettsäure resp. des Harzes,

4. die absichtliche Beimengung fremder organischer oder unorganischer Substanzen.

Betrieb. Seife. *Bestimmung des Wassergehalts.* Hierbei ist vor allem darauf zu achten, dass man eine richtige Durchschnittsprobe erhält. Man hat zu berücksichtigen, dass der Wassergehalt der äusseren Theile niedriger ist als der der inneren und deshalb von den harten Seifenstücken dünne Querschnitte und bei den Schmierseifen Proben aus der Mitte des Fasses zu nehmen. Zur Bestimmung des Wassergehaltes wird dann die harte Seife fein geschabt und bei einer Temperatur von 110° C. getrocknet. Hierbei ist zu bemerken, dass die Seife die letzten Wassertheile nur schwierig abgiebt und sehr schnell wieder Feuchtigkeit anzieht. Deshalb ziehen viele Chemiker vor den Wassergehalt indirect zu bestimmen.

Es ist auch vorgeschlagen, die Seife auszusalzen. Man trägt die abgewogene Probe in eine gesättigte Kochsalzlösung ein und erhitzt zum Sieden. Die Seife ballt sich dann zu einer festen, wasserarmen Masse zusammen, die nach dem völligen Austrocknen gewogen werden kann. Der Gewichtsverlust ergiebt den ursprünglichen Gehalt an Feuchtigkeit sowie an fast allen Beimengungen. Diese zweite Methode kann noch weniger auf Genauigkeit Anspruch machen als die erste, da das Verhalten der Seifen aus den verschiedenen Fetten gegen Salzlösung ein sehr verschiedenes ist.

Bestimmung des Fettsäuregehalts[1]). Man entnimmt 6 bis 10 g Seife, theils aus dem Innern der Stücke, wo mehr Feuchtigkeit vorhanden, theils von dem mehr ausgetrockneten Rande, um dem mittleren Feuchtigkeitsgehalt näher zu kommen, übergiesst sie in einer Porcellanschale mit ihrem 20- bis 30fachen Gewicht zwölffach verdünnter Schwefelsäure und erwärmt so lange, bis die klare Fettsäure obenauf schwimmt. Aus Oelseifen scheidet sich die Fettsäure rascher ab als aus Talgseifen; dieselbe ist sehr schwierig ohne Verlust von der darunter befindlichen Flüssigkeit zu trennen, da sie nicht vollkommen erstarrt. Man hilft sich durch Zusatz von etwa 6 bis 10 g einer genau abgewogenen Menge von gut getrockneten, weissen Wachses oder von Stearinsäure, welche mit der Fettsäure zusammengeschmolzen werden. Die Masse stellt dann eine zusammenhängende, nach dem Erkalten harte Scheibe dar, die mittelst eines Spatels sich von der Flüssigkeit und der Wand der Schale leicht abheben lässt. Man legt den Kuchen auf ein Filter und wäscht ihn mit destillirtem Wasser so lange ab, als dieses noch Schwefelsäure aufnimmt, d. h. die Reaction mit Chlorbariumchlorid zeigt. Das Trocknen des Fettsäurekuchens geschieht unter einer Glocke neben einem Gefäss mit Schwefelsäure (am besten, jedoch nicht nothwendigerweise, unter einer Luftpumpe),

[1]) Bolley, Handbuch der chemisch-technischen Untersuchungen. 4. Aufl., S. 671.

bis kein Gewichtsverlust mehr eintritt. Vom Gesammtgewicht des Kuchens wird zunächst das des zugesetzten Wachses oder der Stearinsäure abgezogen. Der Rest stellt das Hydrat der Fettsäure oder Fettsäuren, falls man nicht mit Harzseifen zu thun hatte, dar. Die Stearinsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäurehydrate haben einen nahezu gleichen Wassergehalt, der zu vorliegendem Zwecke genau genug zu 3,25 Proc. angenommen werden kann. Von dem gefundenen Gewicht werden daher 3,25 Proc. in Abzug gebracht, den Rest führt man als Fettsäure in der Analyse an. (Bei vielen Seifenanalysen geschieht dies nicht, sondern man stellt die Fettsäuren als Hydrat in die Analyse, ein Umstand, auf den bei Beurtheilung der Resultate zu achten ist.)

Der Zusatz von Wachs oder Stearinsäure nimmt die Möglichkeit, die physikalischen Eigenschaften der abgeschiedenen Fettsäure zu prüfen. Es kann aber die Schmelzpunktbestimmung des Fettes einen Anhaltspunkt über die Beschaffenheit und Abkunft des Fettes bieten. Von Interesse ist namentlich diese Bestimmung, wenn es sich um die Frage handelt, ob zwei vorliegende Seifenproben gleich oder verschieden sind. Man muss daher, um die Schmelzpunktbestimmung vornehmen zu können, noch eine weitere Menge der Seife mit Säure zerlegen, die Fettsäuren abscheiden und den Schmelzpunkt derselben nach einer der im Früheren angegebenen Methoden bestimmen.

Ein weniger genaues, aber für die gewöhnlichen Fälle ausreichendes Mittel zur Fettsäuregehaltbestimmung ist von Büchner vorgeschlagen worden. Er misst die Schicht des abgeschiedenen Fettes anstatt zu wägen. Zu diesem Ende bedient er sich eines Kölbchens mit langem, nicht zu weitem und in $^1/_5$ ccm durch eine von unten nach oben gehende Scala eingetheiltem Halse. In dasselbe bringt er 1 Loth Seife, dazu verdünnte Salzsäure, worauf er erwärmt. Ist die Zerlegung vollständig erfolgt, so wird mit lauwarmem Wasser aufgefüllt, bis die Grenze zwischen der wässerigen und Fettsäureschicht auf den Nullpunkt der Scala oder etwas über denselben fällt. Nachdem man bis zur Zimmertemperatur hat erkalten lassen, liest man die Höhe der Fettsäureschicht ab. Es kann zur Vergleichung des Fettsäuregehalts verschiedener Seifen schon von Wichtigkeit sein, dass man die Anzahl Cubikcentimeter, welche die Schicht misst, mit dem specif. Gew. der Fettsäure multiplicirt. Das letztere ist zu etwa 0,92 bis 0,95 anzunehmen je nach der Natur des angewandten Fettes. 0,93 wird, da gewöhnlich Fettmischungen in der Seife vorkommen, der Wahrheit am nächsten kommen. Ferner nimmt Büchner an, dass 100 Pfund Fett 155 Pfund gute Kernseife geben und $^1/_{16}$ Glycerin. Hat man nun das Gewicht der Fettsäuren gefunden, so kann man leicht das Gewicht der Kernseife berechnen, welches derselben entspricht. Büchner hat zur besseren Uebersicht folgende Tabelle berechnet:

Die aus 1 Loth Seife ausgeschiedene Fettsäure misst in Cubikcentimeter	Specifisches Gewicht der Oele	Die ausgeschiedene Fettsäure wiegt daher im Mittel in Gramm	Das zu 100 Pfund Seife verwendete Fett	Die in 155 Gewichtstheilen der Seife enthaltene Kernseife	100 Gewichtstheile Seife enthalten an nicht an Kernseife gebundenem Wasser, Lauge, Glycerin	100 Gewichtstheile Seife enthalten an richtiger Kernseife
½	0,93	0,46	3,13	4,85	97	3
5	„	4,65	31,3	48,5	69	31
6	„	5,58	37,56	58,2	63	37
7	„	6,51	43,82	67,9	57	43
8	„	7,44	50,08	77,6	51	49
9	„	8,37	56,34	87,3	44	56
10	„	9,3	62,6	97	38	62
11	„	10,23	68,86	106,7	32	68
12	„	11,16	75,12	116,4	26	74
13	„	12,09	81,38	126,1	20	80
14	„	13,02	87,64	135,8	13	87
15	„	13,95	93,9	145,5	1	93

Gehalt an (unverseiftem) Fett. Ob unverseiftes Fett in einer Seife vorhanden, ist nicht leicht mit aller Bestimmtheit zu entscheiden, und noch weniger leicht lässt sich dasselbe seiner Menge nach bestimmen. Die Angabe, dass freies Fett durch den Griff angezeigt werde, indem die Seife sich fettig anfühle, ist nicht zutreffend, da z. B. vollkommen neutrale Kernseifen, bei deren Bereitung Baumwollsaatöl mit verwandt wurde, diesen „fettigen Griff“ ebenfalls besitzen.

In Natronseife bestimmt Bolley das unverseifte Fett, indem er sie mit Benzol oder mit Petroleumäther behandelt, worin die Seife so gut wie unlöslich ist, während das Fett sich darin löst. Die zu untersuchende Seife muss jedoch zuvor durch Trocknen bei 100° vom grössten Theile ihres Wassergehalts befreit worden sein.

Die zum Extrahiren der Seife angewandten flüchtigen Oele, wie sie im Handel vorkommen, müssen vorher abdestillirt werden. Vom Benzol wie vom Petroleumnaphta verwendet man nur den Theil, der unter 85 bis 86° übergeht; man verhütet dadurch, dass beim nachfolgenden Abdampfen auf dem Wasserbade höher siedende Bestandtheile der flüchtigen Oele zurückbleiben und das Gewicht des ausgezogenen Filters fälschlich erhöhen.

Bestimmung des Alkali. Das Alkalimetall der Seife ist Kalium oder Natrium oder ein Gemenge beider.

Art des Alkali. Um dieses zu bestimmen, scheidet man aus einer Seifenlösung die Fettsäuren ab und prüft dann mit alkoholischer Platinchloridlösung und mittelst der Flamme.

Mengenbestimmung der Alkalien. Ist nur eins derselben vorhanden, so geschieht die Bestimmung auf alkalimetrischem Wege. Man zerlegt die Seife durch überschüssig zugesetzte Normalsäure, lässt die Fettsäuren sich abscheiden und bestimmt dann durch Zurücktitriren mit kaustischem Alkali die Menge der überschüssig zugesetzten Säure; die Differenz giebt die zur Neutralisation des Natriums der Seife verwendete Säure und daraus die Menge der Säure selbst. — Sollte die Zerlegung durch die Säure nicht leicht genug von Statten gehen, so setzt man etwas Weingeist zu, wodurch sich die Seife löst und leichter zerlegbar wird. Erwärmen oder gar Kochen ist zu unterlassen.

O. Meister giebt bei der alkalimetrischen Bestimmung der Seife dem Eosin als Indicator vor dem Lackmus den Vorzug. Durch ein paar Tropfen der verdünnten Eosinflüssigkeit färbt sich die Seifenlösung schön roth; durch den Einfluss freier Säure klärt sie sich und zwar ist die Entfärbung eine momentane, wodurch die Erkennung eine viel schärfere ist, als bei der allmäligen Veränderung der Lackmustinctur.

Sind Kalium und Natrium vorhanden, und ist die Menge beider Alkalien zu bestimmen, so bestimmt man in einer Probe das Gesammtalkali alkalimetrisch; eine zweite Probe zerlegt man mit Salzsäure und bestimmt in der Lösung mit Platinchlorid das Kalium. Aus dem gefundenen Kalium und dem Gesammtalkali berechnet man noch das Natrium.

Zur Bestimmung der Alkalien kann unter Umständen auch folgender Weg eingeschlagen werden: Man bringt die abgewogene Seife in kleinen Portionen in einen Platintiegel, verbrennt das Organische mit der Vorsicht, dass nichts übersteige, und behandelt die Asche, die aus dem Tiegel ausgespült worden, nach den Vorschriften der Alkalimetrie.

Freies Alkali, d. h. Aetzkali (Kaliumhydroxyd), Aetznatron (Natriumhydroxyd) oder Carbonat, das nicht an die Fettsäuren durch den Verseifungsprocess gebunden wurde. Eine abgewogene Menge Seife wird mit destillirtem Wasser in Lösung gebracht; dieselbe braucht nicht ganz klar zu sein, doch dürfen keine Seifeklümpchen in ihr bemerkt werden. In diese Lösung trägt man in kleinen Portionen festes Kochsalz ein; hierdurch gerinnt die Seife und scheidet sich ab, während das unverbunden gewesene Alkali in der Kochsalzlösung bleibt. Der Zusatz von Kochsalz wird so lange fortgesetzt, bis die letzten Portionen sich nicht mehr lösen. Die Kochsalzlösung wird in ein Becherglas gebracht, die Waschwasser vom Abspülen der Seife mit gesättigter Kochsalzlösung werden hinzugefügt, worauf man alkalimetrisch bestimmt, wie viel Alkali vorhanden ist, nachdem man mit Curcumapapier oder geröthetem Lackmuspapier sich von der Gegenwart des Alkali überzeugt hat.

Gehalt an fremden Beimengungen. Beigemengte pulverige Substanzen, wie Kieselsäure, Kreide, Thon, Stärkemehl etc., bleiben ungelöst zurück, wenn man die zu untersuchende Seife mit starkem Weingeist behandelt. Durch Kochen des Rückstandes mit Wasser wird Stärkemehl in eine dickliche Lösung (Kleister) gebracht und durch einen Tropfen Jodtinctur erkannt; den aus mineralischen Stoffen bestehenden Rückstand untersucht man auf gewöhnliche Weise. Gelatinöse Massen, wie Thonerdehydrat, gallertförmige Kieselsäure, thierische Gallerte u. s. w., bleiben ebenfalls im heissen Weingeist ungelöst zurück. Nach dem Abgiessen der Seifenlösung und nochmaligem Behandeln des gallertartigen Rückstandes mit Weingeist lässt sich die Leimsubstanz mit heissem Wasser ausziehen. Die heisse, wässerige Lösung derselben wird gelatinös oder doch dicklicher beim Erkalten. Sie trübt sich durch Zusatz von Galläpfelaufguss und hinterlässt beim Abdampfen einen Rückstand, der unter Ausstossen eines thierisch-brenzlichen Geruches verbrennt.

Kieselsäure und Thonerde in Gallertform lösen sich in starker Salzsäure. Beim Abdampfen der Lösung bis zur Trockne bei 100° C. scheidet sich die Kieselsäure unlöslich aus, während durch Uebergiessen mit destillirtem Wasser Aluminiumchlorid in Lösung geht, in welcher die Thonerde nachgewiesen werden kann.

Ein Gehalt der Seifen an Wasserglas wird dadurch gefunden, dass man die wässerige Lösung derselben mit einer Säure zersetzt. Die Kieselgallerte scheidet sich am Boden der Flüssigkeit ab, während die Fettsäure obenauf schwimmt. Man sammelt die in der salzigen Flüssigkeit suspendirte oder am Boden derselben abgeschiedene Gallerte auf einem Filter, wäscht sie aus, trocknet, erhitzt und wägt sie; so ermittelt man die Menge der Kieselsäure, woraus leicht der Gehalt an kieselsaurem Alkali berechnet werden kann. — Seife, welcher Wasserglaslösung beigemischt ist, wird sich in Weingeist nicht ganz lösen lassen, da dieser dem Wasserglas viel Alkali entzieht, und die Kieselgallerte grösstentheils ungelöst zurücklässt.

Bestimmung des Harzgehaltes. Harzseifen sind von Fettseifen im Ganzen nicht schwer zu unterscheiden, da bei ihrer Zerlegung das Harz hinreichend charakterisirt ist. Schwerer wird es, Harzzusatz in fetten Seifen nachzuweisen. Nach Gottlieb soll man die Seife in heissem Wasser lösen, die Lösung mit Bittersalzlösung versetzen, wodurch sich Magnesiumseife ausscheidet, und die Masse sammt der Ausscheidung kochen und heiss filtriren. Das Filtrat soll wesentliche Mengen auflöslichen harzsauren Magnesiums enthalten, während das fettsaure Magnesium unlöslich ist. In dem Filtrat wird durch Kochen mit Salzsäure das Harz ausgeschieden. Man darf die Anwesenheit von Harz in einer Seife nur dann für erwiesen halten, wenn man dasselbe auf seine Eigenschaften genau geprüft hat. Trübung, die durch Zusatz von Salzsäure

säure entsteht, ist deshalb kein ausreichendes Kennzeichen. Dagegen lässt sich das Harz durch Schütteln der mit Salzsäure gekochten Flüssigkeit mit Aether, Abheben des Aethers und Verdunsten desselben, wobei das Harz als Rückstand bleibt, sammeln.

Eine andere Methode, Harz in Seifen zu erkennen, rührt von Cailletet her. Wenn man nämlich eine Harz enthaltende Seife mit verdünnter Schwefelsäure und mit Terpentinöl schüttelt, so lösen sich die Fettsäuren im Terpentinöl auf, während von dem Harz nur so viel gelöst wird, dass das Volumen des Terpentinöls von 20 ccm sich ungefähr um 0,15 ccm vermehrt. Das ungelöste Harz sammelt sich als voluminöse Schicht unter dem Terpentinöl an.

---

6) Schmiermittel[1]).

Uebersicht. Die Schmiermittel haben bekanntlich den Zweck, die Reibung oder den Widerstand, welchen zwei gegen einander gepresste Körper bei der gleitenden, drehenden oder wälzenden Bewegung des einen über den anderen derselben entgegensetzen, zu vermindern. Haupterfordernisse eines Schmiermittels sind, dass es 1) die Reibung möglichst vermindert, dass es 2) diese Eigenschaft dauernd besitzt, d. h. dass es beim Gebrauch, beim längeren Liegen an der Luft etc. seine Schmierfähigkeit nicht einbüsst, dass es 3) keine chemische Wirkung auf die reibenden Körper ausübt, vielmehr sich denselben gegenüber vollständig neutral verhält, und dass es 4) eine gewisse Consistenz, eine gewisse Zähigkeit besitzt, damit es bei sehr schneller Bewegung nicht herausgeschleudert oder bei sehr starkem Druck der Flächen auf einander nicht herausgepresst wird. Den eben erwähnten Anforderungen entsprechend ist die Untersuchung vorzunehmen.

Die Untersuchung selbst. Prüfung auf Reibungswiderstand. Wie weit durch ein Schmiermittel die Reibung vermindert wird, lässt sich entweder direct durch Bestimmung des Reibungscoefficienten oder indirect durch die Erwärmung, welche ein mit dem Versuchsöle geschmiertes Lager bei einer bestimmten Anzahl Umdrehungen zeigt, nachweisen.

Manche Apparate, welche zur Bestimmung des Reibungswiderstandes dienen, erlauben zugleich noch die Beurtheilung des chemischen Verhaltens des Schmiermaterials unter dem Einfluss starker Reibung (Verdickung, Verharzung etc.), des Materialverbrauchs sowie der Schmierfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen. Bei dem Mangel eines

[1]) Dieses Capitel ist von Herrn Prof. Engler und Herrn Dr. Deite gemeinsam bearbeitet. D. Hrsgb.

absoluten Maasses für die Schmierfähigkeit sind selbstverständlich alle Resultate nur relative, d. h. sie ergeben nur, in wie weit das untersuchte Material in günstigem oder ungünstigem Sinne von einem notorisch guten, als Norm dienenden Schmiermaterial abweicht.

Von den zahlreichen Apparaten dieser Art seien hier nur einige der bewährtesten beschrieben.

Apparat von Mac Naught (Glasgow). Bei diesem wird der Schmierwerth durch directe Beobachtung des Reibungswiderstandes beurtheilt; er ist Fig. 108 in der Vorderansicht, Fig. 109 von der Seite abgebildet ($^1/_2$ natürlicher Grösse). Nur die Vorrichtung der reibenden Teller wurde in verticalem Schnitt dargestellt. *A* ist eine senkrecht stehende Spindel, die entweder mittelst Gestells *B* und Schraube *C* an eine Tischplatte festgeschraubt, oder auf andere Weise ein- für allemal befestigt wird. *D* ist eine Schnurscheibe, von welcher aus Spindel *A* in Bewegung gesetzt wird, *E* eine glatt polirte, mit aufgebogenem Rand versehene, an der Spindel festsitzende Messingplatte, *F* eine ebensolche Platte, jedoch ausser Verbindung mit der Spindel und nur lose auf *E* aufliegend, so dass sie bei Drehung dieser letzteren durch Friction mit fortgenommen wird. Der auf Platte *F* stehende Stift *a* schlägt dabei an den horizontalen Stift *b* an und bringt die mit letzterem in Verbindung stehende Zunge *c* der Wage *G* zur Ablenkung. Wage *G* ist gebildet durch den Wagebalken *HH*, an dessen kürzerem Arm ein Gewicht fest aufgeschraubt

Fig. 108.

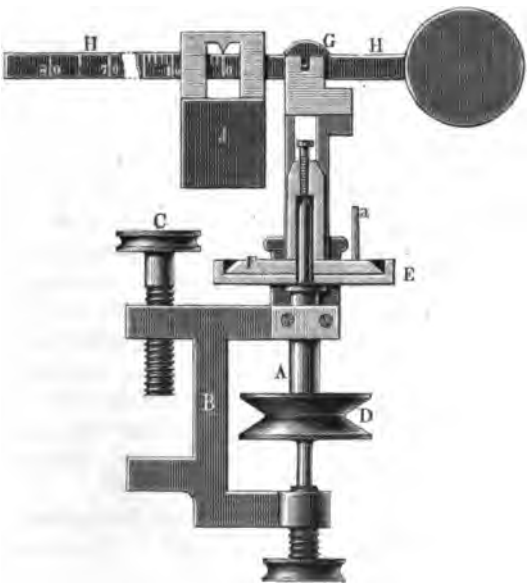
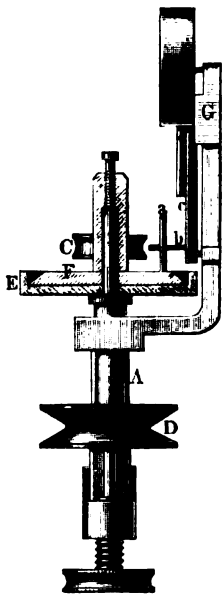


Fig. 109.



ist, während der längere mit Scala versehene Arm ein verschiebbares Gegengewicht *J* trägt.

Zur Prüfung des Oels giebt man einige Tropfen davon auf die untere Messingplatte und bringt die Spindel mit circa 500 Umdrehungen pro Minute in Rotation. Scheibe *F* wird mitgerissen und drückt um so kräftiger auf Zunge *c*, je geringer die schmierende Wirkung des Oeles ist. Durch Verschiebung des Laufgewichtes, welches bei Beginn des Versuches, also bei ruhendem Apparat, genau auf 0 stehen muss, nach aussen zu, bringt man die abgelenkte Zunge wieder auf den 0-Punct zurück, und je weniger jene Verschiebung nach aussen beträgt, um so grösser ist der Schmierwerth des betreffenden Materials. Gleiche Geschwindigkeiten und gleiche Dauer der Versuche vorausgesetzt, verhalten sich sonach die Schmierwerthe zweier Oele umgekehrt wie die Entfernungen des Laufgewichts vom Nullpunkt.

Wenngleich dieser Apparat von sinnreicher Construction und für Beurtheilung der Schmierfähigkeit unter geringem Druck wohlgeeignet ist, lässt er das Verhalten der Schmiermaterialien unter starkem Druck, welcher Fall doch wohl der häufigere sein dürfte, nicht erkennen. Ein Oel von dünner Consistenz beispielsweise kann ein vorzügliches Schmiermittel sein, wenn es unter nur geringem Druck steht, während es bei starkem Druck, indem es zwischen den reibenden Flächen herausgepresst wird und dann die directe Berührung der reibenden Flächen nicht mehr hindert, unter Umständen fast gar keine schmierende Wirkung mehr besitzt.

Duske [1]) hat zwar den Apparat durch Anbringen eines Belastungshebels auch für stärkeren Druck eingerichtet, doch entsprechen die Verhältnisse auch an dieser Duske'schen Construction entfernt noch nicht dem starken Druck in den Lagern von Eisenbahnwagen, schweren Maschinen u. s. w.

Es ist ausserdem als ein durch Anbringen eines Thermometers allerdings leicht zu corrigirender Fehler des Apparates zu bezeichnen, dass er die Temperatursteigerung, die in dem reibenden Metall eintritt, nicht bestimmen lässt.

Apparat der französischen Ostbahn [2]). Derselbe war 1878 in Paris ausgestellt, er beruht auf dem gleichen Princip wie der Mac Naught'sche, zeichnet sich aber durch eine sehr empfindliche — jedoch auch sehr complicirte — dynamometrische Vorrichtung zur Messung des Reibungswiderstandes, sowie dadurch aus, dass man die Erwärmung mittelst Thermometers bestimmen kann. Auch dieser Apparat ist aber nur auf relativ geringe Belastung eingerichtet.

Bailey's Pendel-Probirapparat [3]). Derselbe besteht aus einem Pendel, an welchem ein Gelenk befestigt ist, das die Pendelbewegung

[1]) Dingl. Pol. Journ. 164, 19.
[2]) Engineering 27, 234.
[3]) Prakt. Maschinenconstructeur Jahrg. 11, 393.

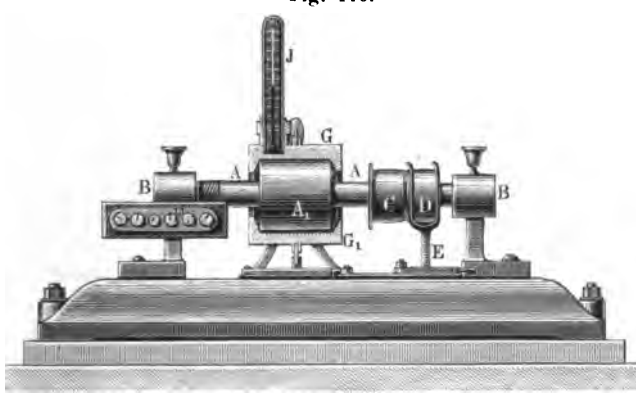
auf ein kleines, auf horizontaler Messingplatte hin- und herreibendes Stück Messing überträgt. Die Qualität des Oels wird nach der Anzahl der Pendelschwingungen beurtheilt, die man beim Aufgeben von 1 oder 2 Tropfen des zu untersuchenden Materials auf die Messingplatte beobachtet. Der Apparat soll, indem man den Versuch mit demselben Oel nach 2 bis 3 Tagen wiederholt, besonders geeignet sein, das Verhalten des Oels gegenüber dem oxydirenden Einfluss der Luft kennen zu lernen.

Crossley's Dynamometer.[1]) Mit diesem wird der Kraftverlust ermittelt, der beim Schmieren von Spindeln mit verschiedenen Sorten Oel entsteht.

Waltjen's Reibungswage[2]). Mit dieser bestimmt man direct den Reibungscoëfficienten.

Ingram und Stapfer's Apparat. Bei diesem Apparat wird der Reibungswiderstand nach der Erwärmung bemessen, die an einem Achsen-

Fig. 110.

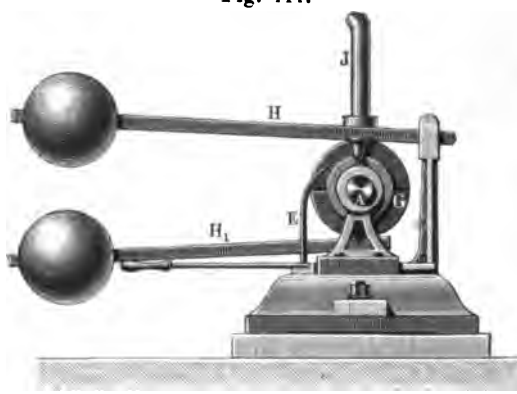


lager nach einer bestimmten Anzahl von Umdrehungen und unter bestimmtem Druck eintritt. Derselbe ist Fig. 110 in der Vorderansicht — die Lagerkapsel im Verticalschnitt —, Fig. 111 (a.f.S.) von der Seite abgebildet (Maassstab 1 : 8). A ist eine in den Lagern BB ruhende Welle, die durch die Riemenscheibe C in Bewegung, durch die Leerscheibe D abgestellt wird; E ist der Ausrücker für den Riemen. Durch die am einen Ende der Welle befindlichen Schraubengänge überträgt sich die Bewegung auf das Zählwerk F. Bei A_1 ist die Welle A wulstartig verstärkt und hier von den beiden messingenen Lagerkapseln G und G_1 umschlossen. Mittelst der Hebel H und H_1 können die beiden Kapselhälften je nach Stellung der verschiebbaren Gewichte (diese sind in Fig. 111 weggelassen)

[1]) Prakt. Maschinenconstructeur II. 393.
[2]) Dingl. Pol. Journ. 161, 248.

mehr oder minder stark gegen die Achse angepresst werden. *J* ist ein in der oberen Lagerschale befestigtes Thermometer.

Fig. 111.



Bei Ausführung der Proben kann man in zweierlei Weise verfahren: entweder man lässt den Apparat so lange laufen, bis das Thermometer durch die eingetretene Erwärmung um eine bestimmte Anzahl von Temperaturgraden gestiegen ist, notirt dann die Umdrehungszahl, oder aber man giebt eine bestimmte Anzahl von Umdrehungen und notirt die Temperaturgrade, um welche sich die Lagerkapsel erwärmt hat. Je mehr Umdrehungen im ersteren, je geringer die Temperatursteigerung im letzteren Fall, um so höher muss der Schmierwerth des untersuchten Materials sein. Meist wird nach ersterem Princip verfahren. Man nimmt die Lagerkapseln ab, giebt, nachdem sie gut mit Weingeist gereinigt sind, 5 bis 6 Tropfen (man kann sich hierzu auch einer ganz kleinen Glaspipette bedienen) des zu untersuchenden Oeles auf, bringt die Kapseln wieder an Ort und Stelle, setzt das Thermometer ein und belastet mittelst der beiden Hebel auf ein bestimmtes Gewicht. Nachdem dann noch der Stand von Thermometer und Zählwerk notirt ist, wird die Welle mit einer Geschwindigkeit von 200 bis 600 Touren pro Minute in Rotation versetzt. Es ist nothwendig, bei jedem Versuch mindestens 5000, besser 10 000 Umdrehungen zu geben, auch muss, nachdem der Apparat wieder stillsteht, der Stand des Thermometers sofort, selbstverständlich auch derjenige des Zählwerkes, notirt werden. Sollte, was bei ganz schlechtem Material leicht eintritt, das Thermometer schon vor der angegebenen Umdrehungszahl zu hoch (mehr als 100°) steigen, so muss der Versuch schon früher abgebrochen werden. Dividirt man nun die Umdrehungszahl durch die Anzahl der Grade, um welche sich das Lager erwärmt hat, so erhält man die Anzahl der Umdrehungen für je 1° Erwärmung; je grösser der erhaltene Quotient, desto höher ist der Schmierwerth des untersuchten Oeles. Sehr übersichtlich werden für vergleichende Versuche die Resultate, wenn man sie durch Curven darstellt, auf deren Ordinaten die

Temperaturgrade, auf deren Abscissen die Umdrehungszahlen aufgetragen sind. — Nach Albrecht erwärmt sich bei vegetabilischen Schmierölen mittlerer Qualität mit 10 000 Umdrehungen das Lager um 16 bis 21° C., bei vorzüglichen Lubricating Oils kommen auf eine gleiche Temperaturerhöhung nach des Verf. Beobachtungen 30 000 und mehr Umdrehungen bei voller Belastung.

Um gleichzeitig festzustellen, ob die Schmierfähigkeit eines zu untersuchenden Materials eine dauerhafte sei, setzt man den Apparat nach etwa eintägiger Ruhe, aber ohne ihn frisch mit Oel zu beschicken, wieder in Bewegung. Das Oel hat nun dem Einfluss der vorhergehenden Schmierprobe und des Sauerstoffs der Luft unterlegen und beinahe immer zeigt sich jetzt in Folge von Erhärtung, Verharzung oder Verdunstung ein ungünstigeres Resultat. Gute Oele müssen sich beim ersten und zweiten Versuch möglichst gleich bleiben, mindestens soll die Umdrehungszahl pro 1° C. im zweiten Versuch $^2/_3$ von der des ersten betragen. Wiederholt man diesen Versuch noch ein zweites und drittes Mal, so treten die Differenzen noch stärker hervor.

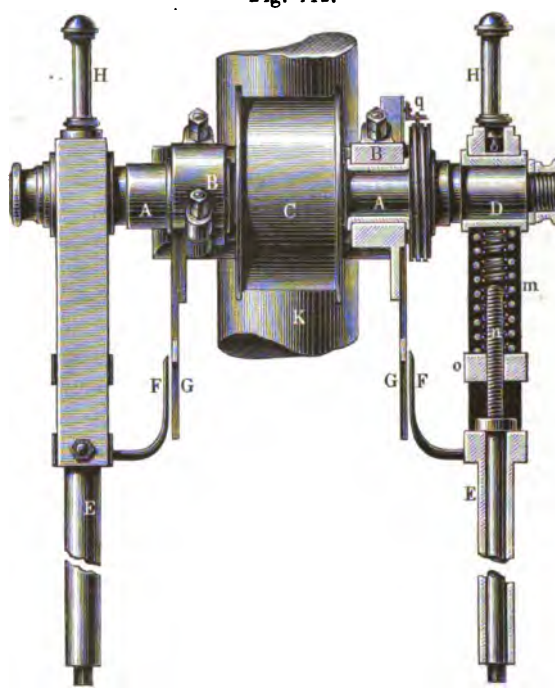
Zur gleichzeitigen Bestimmung der Grösse des Oelconsums ist in manchen Apparaten in der oberen Lagerschale ein kleines Oelloch angebracht, in welches ein mit einem genau gewogenen oder gemessenen Quantum Oel gefüllter kleiner Selbstöler eingesetzt wird. Indem man den Apparat nun mehrere Tage laufen lässt, kann man ganz gut auch den Oelverbrauch feststellen.

Es sei hier noch auf einige Punkte aufmerksam gemacht, welche beim Arbeiten mit dem Ingram-Stapfer'schen Apparat berücksichtigt werden müssen: 1) die Kraft, durch welche die Welle in Rotation versetzt wird, muss so stark sein, dass während des einzelnen Versuchs eine möglichst gleichförmige Geschwindigkeit erhalten bleibt. Versuche, bei welchen die Bewegung der Welle durch eine kleine Dampfturbine bewerkstelligt war, haben oftmals unbrauchbare Resultate dadurch ergeben, dass in Folge zu verschiedenen Reibungswiderstandes die Rotationsgeschwindigkeit eine zu variable wurde. Daraus folgt, 2) dass auch die Versuchszeit — beziehungsweise die Anzahl der Umdrehungen — bei vergleichenden Versuchen annähernd immer die gleiche sein muss. In der Hauptsache liegt der Grund hiervon sicher darin, dass die Abkühlung der Lagerkapseln durch die umgebende kältere Luft bei langer Versuchsdauer eine entsprechend grössere ist, so dass bei gleichbleibender Gesammtanzahl der Umdrehungen ein Versuch mit längerer Versuchsdauer, beziehungsweise langsamer Rotation der Welle, scheinbar immer günstigere Resultate ergiebt, als ein in kürzerer Zeit, beziehungsweise mit rascherer Wellenrotation, durchgeführter. Es muss deshalb auch 3) der Apparat so aufgestellt sein, dass er während des Versuchs möglichst wenig Temperaturschwankungen ausgesetzt ist. 4) Für maassgebende Proben sind immer ein oder mehrere Controlbestimmungen auszuführen. — Trotz aller Vorsichtsmaassregeln bleibt jedoch

der Missstand bestehen, dass der Apparat die Prüfung der Materialien unter genügend starkem Druck nicht gestattet, er giebt deshalb nur brauchbare Anhaltspunkte, wenn es sich um Beurtheilung des Oeles zur Verwendung unter geringem Druck handelt. Aus diesem Grunde geben auch dünnflüssige Oele, wie Albrecht richtig bemerkt, mit diesem Apparat oft auffallend günstige Resultate, ohne sich dann in praxi, wenn sie im Achsenlager einem starken Druck ausgesetzt werden, in entsprechender Weise zu bewähren.

Thurston-Henderson's Apparat. Dieser ermöglicht die gleichzeitige Untersuchung der Materialien auf ihre reibungsvermindernde Wirkung und auf die in den Lagern eintretende Erwärmung. Fig. 112 u. 113 ist

Fig. 112.



ein solcher Apparat nach der auf der Hauptwerkstätte der Königl. Bayr. Pfälz. Bahnen verbesserten Westhoven'schen Construction wiedergegeben (Maassstab 1 : 8). Fig. 112 giebt die Vorderansicht, linkerseits im Aufriss, rechts im Verticalschnitt; Fig. 113 die Seitenansicht. Welle *A* ruht in den beiden Lagern *BB* und wird durch die Riemenscheibe *C* in Rotation versetzt. Beiderseits ragt Welle *A* über die Lager *BB* hinaus, und wird hier von den messingenen Schalen *DD* umschlossen, an welch' letzteren die belasteten Arme *EE* befestigt sind und pendelartig herunterhängen. Das untere Schalenpaar *DD* wird durch die starken Sprungfedern *mm*

gegen die Achse *A* angedrückt und kann dieser Druck mittelst Schraube *n* beliebig verstärkt oder verringert werden. Ein an der Mutter *o* befestigter Zeiger zeigt nach Art einer Federwage auf der Scala *p* den Druck der Federn auf das Lager in Kilogramm per Quadratcentimeter an. Bei Drehung der Achse *A* werden die anhängenden Arme *EE* in der Richtung der Drehung abgelenkt und lässt sich der Grad der Ablenkung mittelst der Zeiger *FF* auf den Quadranten *G G* ablesen. Manche Scalen geben ausser der Ablenkung zugleich auch den daraus umgerechneten Reibungscoëfficienten an, was jedoch keinen praktischen Werth hat. In den oberen Schalen *D D* ist je ein Thermometer *H* zur Bestimmung der Reibungswärme eingesetzt; das Zählwerk *J* giebt,

Fig. 113.

durch die Schraubenrädchen *q* vermittelt, die Anzahl der Umdrehungen der Welle *A* an. Als Träger des Ganzen dient Säule *K* mit den zwei Armen *L*.

Bei Ausführung der Proben wird das zu untersuchende Oel in einem kleinen Glasröhrchen oder Glaspipettchen durch ein in der oberen Schale befindliches Oelloch auf das gut gereinigte Lager gegeben, Stand des Thermometers und Tourenzählers werden notirt und die Achse mit 200 bis 300 Touren pro Minute in Rotation gesetzt. Von 500 zu 500 oder 1000 zu 1000 Umdrehungen notirt man die Temperatur und die

Ablenkung der Pendelarme an den Quadranten, und wenn die Temperatur durch die Reibung um ungefähr 30° gestiegen ist, was circa $^1/_2$ bis 1 Stunde Zeit in Anspruch nimmt, wird der Apparat wieder abgestellt. Dasjenige Oel, welches bei gleicher Erwärmung der Lagerschalen die geringste Ablenkung des Pendelarmes und die grösste Tourenzahl ergiebt, ist das beste. Als ein grosser Vorzug dieses Apparates muss bezeichnet werden, dass er die Prüfung der Oele unter beliebigem, insbesondere auch sehr starkem, der Belastung einer Eisenbahnwagenachse z. B. entsprechenden Druck erlaubt.

Die Thurston-Henderson'sche Construction unterscheidet sich von der beschriebenen Westhoven'schen dadurch, dass nur an der einen Seite der Welle *A* die Vorrichtungen zur Oelprüfung angebracht sind, so dass immer nur eine Probe ausgeführt werden kann, auch weist jene keinen Tourenzähler auf, es muss deshalb nach der Zeit gearbeitet werden. Ausser der sichereren Arbeit nach Umdrehungszahl der Welle bietet sonach die Westhoven'sche Modification noch den Vortheil, dass immer zwei Proben zu gleicher Zeit ausgeführt werden können, so dass man bei Aufgabe nur einer Oelsorte die Resultate der einen Probe durch die der anderen controliren kann. Es kann aber auch in der Weise verfahren werden, dass man auf die eine Seite ein Oel von bekannter guter Qualität, auf die andere das neu zu untersuchende Oel giebt und die beiderseitigen Resultate in directen Vergleich mit einander bringt. Selbstverständlich muss hierbei der Apparat auf beiden Seiten vollkommen gleichmässig gearbeitet sein.

Auf der Hauptwerkstätte der Pfälz. Bahnen zu Ludwigshafen am Rhein wurden mit diesem Apparat bei 50 kg Druck pro 1 qkm beispielsweise die folgenden Resultate erhalten:

Namen des Oeles	Ablenkung des Pendelarmes	Temperatursteigerung in C°.	Tourenzahl
Rohes Repsöl	6,5°	38	8 000
Gereinigtes Repsöl	5,75°	38	9 300
Mineralöl, schlechte Qualität	7°	20	4 700
Lubricating Oil, mittlere Qualität . .	5,8°	37,5	8 000
„ „ vorzügliche Qualität	4,5°	37,5	13 750
Russische Oleonaphta Nr. 0	6°	37	11 250
„ „ Nr. VIII . . .	7,8°	37	7 200
$^1/_3$ Repsöl + $^2/_3$ Lubricating Oil . .	5,5°	38	13 000

Die folgende Zusammenstellung enthält die Resultate mit einem Thurston'schen Apparat nach den Annalen von Steven's Institute of

Technology, Hoboken [1]). Es ist dabei auf Zeit gearbeitet und die Ablenkung in Reibungscoëfficienten ausgedrückt.

Namen des Oels	Ausdauer in Minuten	Temperatursteigerung in Grad Fahrenheit	Reibungscoëfficient
Winter-Spermacetöl bei 8 Pfd. Druck	111	230	0,13
„ „ „ 16 „ „	29	225	0,10
Sommer-Spermacetöl „ 8 „ „	165	170	0,13
„ „ „ 16 „ „	33	215	0,11
Klauenfettöl . . . . . „ 8 „ „	106	205	0,15
„ „ 16 „ „	31	275	0,10
Baumöl . . . . . „ 8 „ „	83	170	0,13
„ „ 16 „ „	41	245	0,10
Mineralöl . . . . . „ 8 „ „	129	105	0,10
„ „ 16 „ „	97	285	0,10
Schmalzöl . . . . . „ 8 „ „	77	175	0,16
„ „ 16 „ „	27	250	0,12

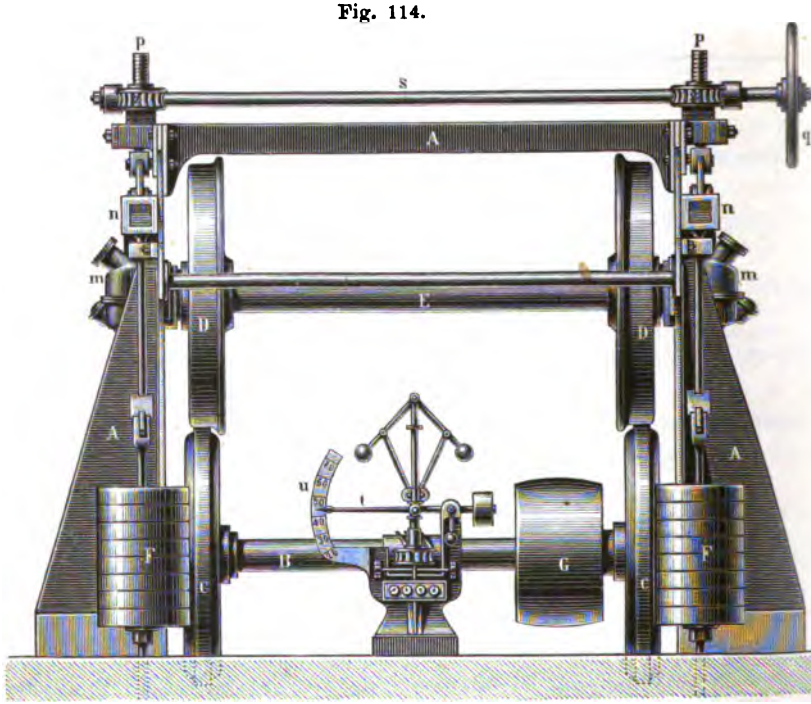
Diese Zusammenstellung wird dadurch sehr lehrreich, dass sie zeigt wie verschieden die Schmierfähigkeit ein und desselben Oeles unter verschiedenem Druck ist. Während z. B. Winter-Spermacetöl bei 8 Pfund Druck pro Quadratzoll eine Dauerhaftigkeit von 111 Minuten besitzt, zeigt es bei 16 Pfund nur noch 29 Minuten, Klauenfettöl bei 8 Pfund 106, bei 16 Pfund nur 31 Minuten. Relativ gut fallen die Resultate, wie auch beim Westhoven'schen Apparat, mit dem Mineralöl aus, welches auf 8 Pfund 129, auf 16 Pfund immer noch 97 Minuten Dauer ergab. Bekanntlich sind aber auch die Mineralöle unter sich bezüglich ihrer Schmierfähigkeit äusserst verschieden, und gerade diese Oele bedürfen deshalb vor ihrer Verwendung einer gründlichen Prüfung.

Apparat der Paris-Lyon-Mittelmeer-Bahn. Dieser Schmierprobeapparat — er war 1878 in Paris ausgestellt — hat den grossen Vorzug, dass er gute Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Schmiermaterialien für schwerbelastete Achsen von Eisenbahnwagen, Locomotiven, für Maschinenlager etc. liefert. Er gestattet die Beobachtung der Umdrehungszahl der Achse, ferner der Umdrehungsgeschwindigkeit, beziehungsweise des von den betreffenden Radperipherien in bestimmter

[1]) Prakt. Maschinenconstructeur, 11, 394.

Zeit zurückgelegten Weges, sowie auch der eintretenden Erwärmung des Lagers bei verschiedener Achsengeschwindigkeit und Belastung. Endlich kann auch noch der Oelverbrauch und das Verhalten des Oeles auf der Achse beurtheilt werden. Fig. 114 und 115 ist der Apparat abgebildet. Auf einem festen Steinfundament steht das gusseiserne Gestell *A*; beiderseits sind Führungen für die Welle *B*, welche die beiden Frictionsräder *CC* trägt, angebracht. Die Reifen der beiden Räder befinden sich in einer

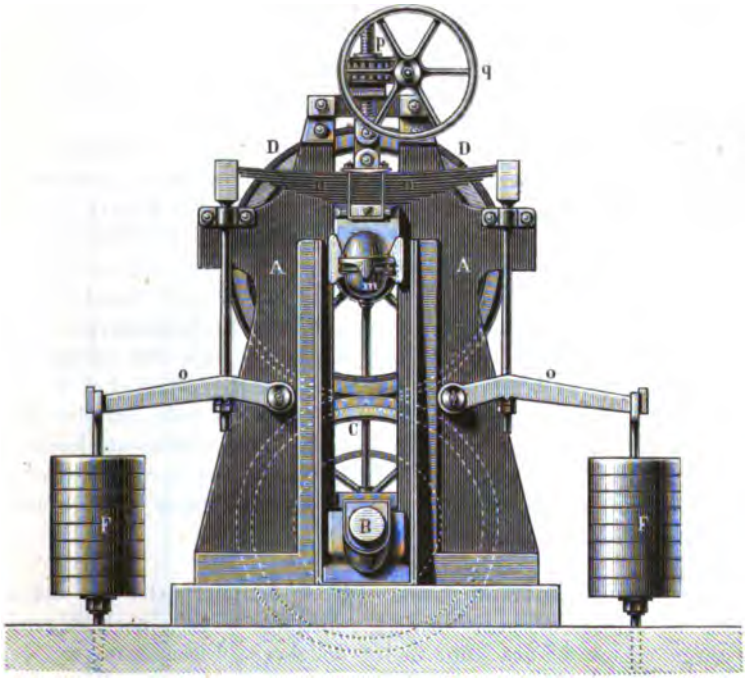
Fig. 114.



der Spurweite des Bahngeleises entsprechenden Entfernung und tragen zwei gewöhnliche Eisenbahnwagenräder *D D*, deren Achse *E* seitlich in die Achsbüchsen *m* eingepasst ist. Die Büchsen haben ähnliche Einrichtung wie die der Eisenbahnwagen und dienen zur Aufnahme des zu prüfenden Schmiermaterials. Auf der Achsbüchse aufruhend befinden sich beiderseits starke Federn *nn*, an deren Enden die Gewichte *FF* mittelst der Hebel *oo* wirken. Durch Auflegen oder Abnehmen von Gewichten kann *E* beliebig belastet werden. In der Mitte jeder der beiden Federn ist eine Schraube *p* befestigt, die von dem Triebrad *q* aus vermittelst der ein Schraubenrad bildenden Muttern *s* und der mit Schraubengängen versehenen Kreuzwelle *s* sammt den Federn in die Höhe gehoben werden kann. Auf diese Weise lassen sich die Achsbüchsen vollständig entlasten. An deren unterer Welle befindet sich ausserdem noch Triebrad *G*, sowie

ein Schraubengang, durch welchen die Bewegung der Welle auf ein Zählwerk übertragen wird. Dieses Zählwerk setzt ausser den Zeigern, die die Umdrehungszahl angeben, auch den Zeiger *t* in Bewegung, welcher auf der Scala *u* die ungefähre Schnelligkeit der Radränder in Kilometern

Fig. 115.



pro Stunde angiebt. Die beiden Frictionsräder *CC* sind um etwa 2,5 mm excentrisch abgedreht, damit bei der Drehung eine schwache verticale Oscillation entsteht, die sich auf die oberen Räder überträgt, wodurch das Rütteln der Waggons auf dem Bahngeleise nachgeahmt wird.

Bei Ausführung einer Probe bringt man das zu untersuchende Schmiermaterial in die vorher gut gereinigten Achsbüchsen *mm*, hebt die Feder zur möglichsten Entlastung der oberen Welle in die Höhe und bringt die untere Welle in Rotation. Erst wenn das Ganze im Gange ist, lässt man die Federn allmälig nieder und belastet sie schliesslich mit einem der beabsichtigten Verwendung entsprechenden Gewicht. Dasjenige Oel, welches bei dieser Probe die stärkste Belastung bei grösster Schnelligkeit ohne Erhitzung der Achsbüchsen erträgt, ist als das beste zu bezeichnen.

Wenn auch dieser Apparat eine genaue Messung des Reibungswiderstandes, wie beispielsweise derjenige von Thurston und Henderson, nicht gestattet, so ermöglicht er doch eine sehr zutreffende Beurtheilung

des praktischen Werthes verschiedener Schmiermaterialien, insbesondere giebt er sichere Anhaltspunkte dafür, ob bei bestimmten Belastungen und Geschwindigkeiten Heisslaufen der Achsen zu befürchten ist oder nicht. Gerade dieser Punkt aber ist bei Verwendung von Oelen zu Eisenbahnzwecken von grösster Wichtigkeit. Da ausserdem auch der Verbrauch und das chemische Verhalten des Materials unter dem Einfluss starker Reibung und der Luft nach längerer Versuchsdauer beurtheilt werden kann, dürfte sich die Aufstellung eines solchen Apparates für grosse Werkstätten von Eisenbahnen, auch von Berg- und Hüttenwerken, Maschinenfabriken etc. in erster Linie empfehlen.

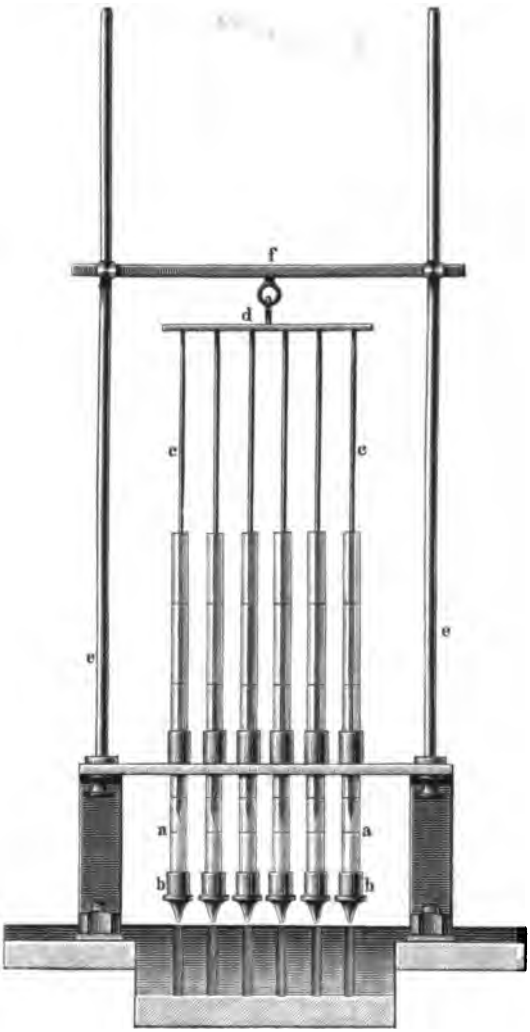
Auf der Hauptwerkstätte der Grossh. Bad. Staats-Eisenbahn ist ein auf dem gleichen Princip beruhender, jedoch wesentlich vereinfachter Apparat im Bau begriffen. Eine auf beiden Seiten in Lagern ruhende, einer Eisenbahnwagenachse ungefähr entsprechende, mit einem Zählwerk verbundene Welle ragt beiderseits über die Lager hervor, und ist hier mit Achsbüchsen versehen, welche von oben her beliebig belastet werden können. Mittelst Thermometer lässt sich die Reibungswärme in den Achsbüchsen bestimmen. Indem man das zu prüfende Oel in die Achsbüchsen bringt, die Welle durch ein in der Mitte befindliches Triebrad in Rotation versetzt, kann man das Verhalten des Oels auf der Achse für die im Eisenbahnbetrieb in Betracht kommenden Momente leicht und bequem beurtheilen. Auch die beiden Hauptlager der Welle können nach Anbringen von Thermometern noch als Probelager in Verwendung genommen werden.

Prüfung auf Beständigkeit. Ob ein Schmiermittel mit der Zeit nicht seine Schmierfähigkeit verliert, prüft Nasmith[1]) nach folgendem Verfahren. Eine 6 Fuss lange und 4 Zoll breite Eisenplatte, auf deren Oberfläche sechs gleich grosse, der Länge nach gehende Rinnen ausgehobelt sind, wird in geneigter Lage mit einem Gefälle von etwa 1 Zoll auf 6 Fuss aufgestellt und in folgender Weise benutzt: Angenommen, man habe sechs verschiedene Oelsorten zu prüfen und wünsche zu erfahren, welche von denselben am längsten unter Einwirkung der Luft und in Berührung mit dem Eisen flüssig bleibt, so giesst man am oberen Ende der Platte in jede Rinne eine gleich grosse Quantität je eines dieser Oele und zwar gleichzeitig ein. Die Oele beginnen nun gleichzeitig ihren Lauf auf der Platte abwärts; eins hat am ersten Tage einen Vorsprung, ein anderes am zweiten oder dritten Tage; mit dem fünften Tage stellt sich gewöhnlich das richtige Resultat heraus. Die schlechten Oele, wenn sie auch anfangs gut liefen, kommen bald zum Stillstand, während die guten Oele ihren Lauf fortsetzen und erst nach allmäliger Gerinnung stillstehen; nach Verlauf von 8 oder 10 Tagen bleibt kein Zweifel mehr, welches Oel dem anderen vorausgeeilt ist.

[1]) Polyt. Centralbl. 1851, 162.

Um in die Rinnen gleichzeitig gleiche Mengen der zu untersuchenden Oele laufen zu lassen, bedient sich Albrecht [1]) des in Fig. 116 abgebildeten Apparats. Ein Gestell, welches auf den seitlichen Ansätzen der Platte befestigt ist, trägt sechs calibrirte Glasröhrchen *a a*, die genau central über den sechs Rinnen stehen. Das untere Ende der Glasröhrchen ist in eine Messinghülse *b* mit conischem Ausfluss und möglichst enger Ausflussöffnung eingekittet. Diese Ausflussöffnungen werden geschlossen durch dünne, unten zugespitzte Messingdrähte *c*, welche an ihrem oberen Ende durch einen gemeinschaftlichen Querstab *d* mit einander verbunden sind. In der Mitte dieses Querstabes ist ein Haken angebracht, der in die Oese eines über dem Querstabe befindlichen in den Stäben *e e* durch Schrauben in seiner Höhe verschiebbaren Steges *f* eingehängt werden kann. Beim Füllen ist das System der Drähte ausgehängt, und letztere verschliessen die Ausflussöffnungen der Glasröhrchen. Nachdem die Oele durch ein in eine feine Spitze ausgezogenes Glasrohr bis zu einer bestimmten Marke, bei den gezeichneten Grössenverhältnissen bis zur untersten, eingefüllt worden sind, hebt man die Drähte langsam aus, hakt im Bügel *f* ein und

Fig. 116.



[1]) Max Albrecht, Die Schmiermittel. Riga 1879, 18.

hat auf diese einfache Weise eine gleichzeitige Speisung der Rinnen mit gleichen Mengen Oeles bewirkt.

Prüfung auf Neutralität. Die Forderung, dass die Schmiermittel sich den reibenden Körpern gegenüber vollständig indifferent verhalten, kommt besonders in Betracht, wenn für Metalle Fette als Schmiermittel benutzt werden. Es ist wohl darauf zu achten, dass die letzteren keine freien Fettsäuren enthalten. Nun sind aber die meisten Fette und fetten Oele in Folge der Methoden, welche zu ihrer Darstellung oder ihrer Reinigung angewandt wurden, nicht frei von fetten Säuren; es müssten deshalb allen diesen Fetten und fetten Oelen, bevor sie als Schmiermittel Verwendung fänden, die freien Fettsäuren entzogen werden, was jedoch in den seltensten Fällen geschieht.

Eine sehr einfache Methode nachzuweisen, ob ein Oel säurehaltig ist, rührt von Wiederhold[1]) her. Wird Kupferoxydul oder die kupferoxydulhaltige Asche der Kupferschmiede in einem weissen Gläschen mit dem zu prüfenden Oel übergossen, so färbt es sich, wenn es säurehaltig ist, grün, und zwar zuerst in der dem Kupferoxydul zunächst liegenden Schicht. Der Eintritt der Reaction wird durch mässiges Erwärmen befördert. Das Verfahren hat nur den einen Uebelstand, dass bei geringem Säuregehalt die Reaction äusserst langsam eintritt, worauf bei Benutzung desselben wohl zu achten ist.

Allaire[2]) schüttelt die Oele, um sie auf ihre Neutralität zu prüfen, mit einer Lösung von Natriumcarbonat in Wasser. Scheidet sich das Oel in glänzenden Kügelchen ab, so ist es neutral; trübt es sich dagegen und tritt theilweise Verseifung ein, so enthält es freie Fettsäuren.

Burstyn[3]) bestimmt den Säuregehalt in fetten Oelen in folgender Weise: Ein mit Glasstöpsel verschliessbarer Cylinder, welcher die Marken 100 ccm und 200 ccm trägt, wird bis zur Marke 100 ccm mit dem zu untersuchenden Oel und hierauf bis zur Marke 200 ccm mit 88 bis 90 Proc. Alkohol gefüllt. Der Cylinder wird geschlossen und der Inhalt kräftig durchgeschüttelt. Nach zwei bis drei Stunden Ruhe scheidet sich der Alkohol, welcher jetzt die freien Säuren und eine geringe Menge des Oels gelöst enthält, klar über dem Oele ab. Von der klaren alkoholischen Lösung werden mit einer Pipette 25 ccm abgehoben, mit einigen Tropfen eines alkoholischen Curcumaauszuges versetzt und hierauf mit Normalalkalilauge austitrirt. Der Uebergang von Gelb in Braunroth erfolgt mit grosser Schärfe. — Lackmustinctur eignet sich hierbei weniger gut, weil der Wassergehalt derselben eine theilweise Ausscheidung der gelösten Säuren bewirkt. Dadurch wird die Verbindung derselben mit

---

[1]) Dingl. pol. J. 217, 314.
[2]) Octave Allavie, Notice des les hinles neutres raffinées, 11.
[3]) Wochenschr. d. Ver. Deutsch. Ing. 1877, 277.

dem Kaliumhydroxyd verzögert und der Farbenübergang erfolgt nicht so präcis, wie es bei massanalytischen Methoden erforderlich ist. Bei sehr säurereichen Oelen geht übrigens durch ein einmaliges Waschen nicht alle Säure in den Alkohol über; sofern es sich jedoch um praktische Proben handelt, genügt eine einmalige Waschung. — Die Zahl der gebrauchten Cubikcentimeter Normalalkalilauge, mit 4 multiplicirt, giebt an, wieviel Cubikcentimeter Normallauge erforderlich sind, um die in 100 ccm des untersuchten Oeles enthaltenen freien Säuren zu neutralisiren. Da man es hier nicht mit einem chemischen Individuum, sondern mit einem variabelen Gemisch von freien Säuren zu thun hat, so kann eine Umrechnung auf Gewichtsprocente füglich nicht vorgenommen werden. Die gefundene Zahl der Cubikcentimeter giebt jedoch an, welcher Gewichtsmenge irgend einer beliebigen Säure gleichwerthig sind die in 100 ccm enthaltenen freien Säuren, und es erscheint daher natürlich, diese Zahl selbst als Ausdruck für den Säuregehalt zu benutzen und sie als Säuregrade zu bezeichnen.

Nach Merz [1]) giebt das Burstyn'sche Verfahren unrichtige Resultate, da die Oele durch Schütteln mit einem gleichen Volumen Alkohol an denselben nicht ihren ganzen Gehalt an freier Säure abgeben. Er mischt deshalb 2,5 ccm des zu prüfenden Oels mit dem fünf- bis zehnfachen Volumen Alkohol in einem mit Stopfen versehenen, 50 ccm fassenden Glasfläschchen gut durch und setzt vorsichtig unter ununterbrochenem Schütteln zu dem Gemisch titrirte Natronlauge so lange zu, bis die goldgelbe Farbe des mit Curcumatinctur versetzten Alkohols in Rothgelb bis Braun übergegangen ist. Die Natronlauge ist so gestellt, dass durch dieselbe 20 ccm Alkohol höchstens mit 6 ccm Wasser verdünnt werden. Durch Behandlung des Oels mit 5 bis 10 Vol. Aetheralkohol an Stelle des reinen Weingeistes soll die Arbeit beschleunigt werden und das Ergebniss genauer ausfallen.

E. Geissler [2]) verdünnt das zu untersuchende Oel mit der drei- bis vierfachen Menge Aether, giebt sodann einen Tropfen alkoholischer Rosolsäurelösung hinzu und titrirt nun mit alkoholischer Kalilauge unter Umschwenken; der geringste Ueberschuss der letzteren färbt die Flüssigkeit schön roth. Es erfolgt hierbei nie eine Ausscheidung, ebensowenig hat man nöthig anhaltend zu schütteln, wie beim Merz'schen Verfahren. Die alkoholische Kalilauge stellt man am bequemsten so, dass 1 ccm gleich 1 Grad Säure ist (unter Beibehaltung der Burstyn'schen Bezeichnung).

Prüfung auf Consistenz. Um die Consistenz eines Schmiermittels, seinen „Körper", zu bestimmen, lässt sich die Zeit benutzen, welche dasselbe gebraucht, um aus einer Oeffnung von bekannter Weite bei bestimmter Temperatur auszufliessen.

[1]) Chem. Ztg. 1878, 16.
[2]) Dingl. pol. J. 227, 92.

Auf diesem Princip beruht der von Coleman [1]) construirte und in Fig. 117 abgebildete Apparat. *A* ist ein Cylinder von dickem Glase, in welchen man Wasserdampf leitet. *B* ist ein gleichfalls aus Glas bestehender, in *A* concentrisch angebrachter Cylinder, welcher das zu prüfende Oel aufnimmt; sein unterer Theil ist zu einem Trichter verlängert, dessen Ende man mit einem Hahn versehen hat. Mittelst Kautschukstopfen *C* in Form ringförmiger Scheiben ist der zwischen den beiden

Fig. 117.

Cylindern bleibende Raum, welcher zur Aufnahme des Dampfes dient, geschlossen. *D* ist der Kolben, welcher das den Dampf liefernde Wasser enthält und mittelst einer Spirituslampe erhitzt wird; durch das Glasrohr *E* gelangt der Dampf aus *D* in den zwischen *A* und *B* befindlichen Raum. *G* ist das Dampfaustrittsrohr, *F* das Gefäss, welches zur Aufnahme des aus dem Apparate tretenden Oeles dient, *H* ein Thermometer, welches in das Oel taucht.

[1]) Polyt. Centralbl. 1873, 1537.

Um mit Hülfe dieses Apparates ein Schmieröl auf seine Consistenz zu untersuchen, füllt man den Cylinder *B* bis zu einer bestimmten Höhe mit demselben an und lässt dann in den Cylinder *A* Dampf eintreten. Nachdem das Oel eine Temperatur von 50° C. erreicht hat, öffnet man den am trichterförmigen Ende des Cylinders *B* angebrachten Hahn und notirt die zum vollständigen Ausfliessen des Oels erforderliche Zeit. Die Vergleichung der in dieser Weise ausgeführten Beobachtungen ergiebt die relative Consistenz der Schmieröle [1]).

---

[1]) Siehe auch unter „Petroleum" (S. 167 u. 168) die Apparate von Albrecht und von F. Fischer, wobei übrigens für ersteren aus Versehen Coleman statt Albrecht als Constructeur angegeben ist.

XIII.

Stärke, Zucker und Gährungsgewebe.

---

1) Stärke.

Uebersicht. Bei der Stärkefabrikation leitet man den Betrieb ohne Anwendung chemischer Reactionen, während das Rohmaterial sowohl wie das Erzeugniss regelmässig untersucht werden; letzteres weil der Gehalt desselben an Marktwaare ein sehr verschiedener ist. Die Abfallproducte sind nicht Gegenstand der Prüfung seitens der Stärkefabriken, sondern der landwirthschaftlichen Versuchsstationen, da sie für die Landwirthschaft hervorragendes Interesse besitzen.

Rohstoff. Welcher Rohstoff auch immer angewandt werden mag (Kartoffeln oder Getreide), derselbe unterliegt nur der Bestimmung des Stärkemehlgehaltes. — Die Reinheit einiger Hülfsrohstoffe zu prüfen ist empfehlenswerth.

Erzeugniss. Zur Untersuchung der Stärke genügt in der Regel eine Wasserbestimmung. Gute, lufttrockne Handelsstärke soll nur 18 Proc. Wasser enthalten; wird die Stärke jedoch „grün" (d. h. ohne besonders getrocknet zu sein) an Stärkezuckerfabriken abgegeben, so darf der Wassergehalt bis 40 Proc. betragen. — Vielfach ist die Stärke Verfälschungen ausgesetzt, worauf man besonders zu achten hat.

Rohstoff. Kartoffeln. In der Praxis erfolgt die Bestimmung des Stärkemehlgehaltes aus dem specifischen Gewicht der Kartoffeln; obwohl diese Methode keine wissenschaftliche Schärfe besitzt, liefert sie bei leichter Ausführung doch brauchbare, annähernd

richtige Resultate[1]). Sie beruht darauf, dass das specifische Gewicht der Kartoffel in directem Verhältnisse zu ihrem Stärkemehlgehalt steht. Für die Praxis sind Tabellen entworfen, aus welchen, wenn das specifische Gewicht bekannt, direct der Stärkemehlgehalt und die Trockensubstanz zu ersehen ist. Solche Tabellen rühren von Balling (auch Pohl) her, und finden sich noch jetzt vielfach in Gebrauch. Balling's Zahlen sind insofern nicht genau, weil sich dieselben nur auf lufttrockne Substanz und nicht auf eine bei 100° erhaltene Trockensubstanz beziehen. Auf letztgenannter Grundlage hat Holdefleiss eine neue Tabelle (siehe folgende Seite) aufgestellt.

Nachstehende Tabelle giebt eine vergleichende Zusammenstellung der Balling'schen und Holdefleiss'schen Zahlen und zeigt die Differenzen; für die Trockensubstanz ist ein Vergleich überflüssig, da die Balling'schen Zahlen nur Lufttrockensubstanz, die Holdefleiss'schen Zahlen aber die wirkliche wasserfreie Substanz bedeuten.

Tabelle zum Vergleich der Balling'schen und Holdefleiss'schen Zahlen für den Stärkegehalt der Kartoffeln nach dem specifischen Gewicht.

Specifisches Gewicht	Stärkemehlgehalt nach Balling	Stärkemehlgehalt nach Holdefleiss	Specifisches Gewicht	Stärkemehlgehalt nach Balling	Stärkemehlgehalt nach Holdefleiss
1,072	12,22	14,51	1,116	22,54	22,18
1,083	14,73	15,77	1,119	23,27	22,83
1,085	15,19	16,07	1,122	24,01	23,49
1,087	15,65	16,38	1,124	24,50	23,92
1,092	16,81	17,23	1,125	24,75	24,13
1,094	17,28	17,59	1,126	24,99	24,34
1,097	17,99	18,16	1,127	25,24	24,55
1,098	18,23	18,36	1,129	25,75	24,97
1,102	19,17	19,16	1,132	26,49	25,58
1,104	19,65	19,58	1,135	27,24	26,17
1,106	20,13	20,01	1,139	28,24	26,91
1,108	20,61	20,43	1,140	28,49	27,09
1,109	20,85	20,65	1,142	28,99	27,44
1,110	21,09	20,86	1,146	29,99	28,09
1,112	21,57	21,30	1,151	31,24	28,80
1,113	21,81	21,52	1,156	32,49	29,39
1,114	22,05	21,74			

[1]) Genaue Darlegung der Entwicklung dieser Methode siehe Landwirthschaftl. Jahrbücher 1877, Supplementband „Holdefleiss, Ueber die Werthbestimmung der Kartoffeln".

Tabelle zur Bestimmung des Stärkemehl- und Trockensubstanzgehaltes der Kartoffeln aus dem specifischen Gewicht.
(Nach Holdefleiss.)

Specifisches Gewicht	Gehalt an Stärkemehl	Gehalt an Trockensubstanz	Specifisches Gewicht	Gehalt an Stärkemehl	Gehalt an Trockensubstanz	Specifisches Gewicht	Gehalt an Stärkemehl	Gehalt an Trockensubstanz
1,070	14,36	18,02	1,100	18,76	23,48	1,130	25,17	30,59
1,071	14,43	18,14	1,101	18,96	23,71	1,131	25,38	30,82
1,072	14,51	18,27	1,102	19,16	23,94	1,132	25,58	31,05
1,073	14,60	18,40	1,103	19,37	24,17	1,133	25,78	31,28
1,074	14,69	18,54	1,104	19,58	24,40	1,134	25,97	31,50
1,075	14,79	18,68	1,105	19,79	24,64	1,135	26,17	31,72
1,076	14,89	18,63	1,106	20,01	24,87	1,136	26,36	31,94
1,077	15,00	18,98	1,107	20,22	25,11	1,137	26,55	32,16
1,078	15,12	19,14	1,108	20,43	25,35	1,138	26,73	32,37
1,079	15,24	19,30	1,109	20,65	25,58	1,139	26,91	32,58
1,080	15,37	19,46	1,110	20,86	25,82	1,140	27,09	32,79
1,081	15,50	19,63	1,111	21,08	26,06	1,141	27,27	33,00
1,082	15,63	19,81	1,112	21,30	26,30	1,142	27,44	33,20
1,083	15,77	19,99	1,113	21,52	26,54	1,143	27,61	33,40
1,084	15,92	20,17	1,114	21,74	26,79	1,144	27,77	33,60
1,085	16,07	20,35	1,115	21,96	27,03	1,145	27,93	33,79
1,086	16,22	20,54	1,116	22,18	27,27	1,146	28,09	33,98
1,087	16,38	20,73	1,117	22,40	27,51	1,147	28,24	34,17
1,088	16,54	20,92	1,118	22,61	27,75	1,148	28,39	34,36
1,089	16,71	21,12	1,119	22,83	27,99	1,149	28,53	34,54
1,090	16,88	21,32	1,120	23,05	28,23	1,150	28,67	34,71
1,091	17,05	21,53	1,121	23,27	28,47	1,151	28,80	34,88
1,092	17,23	21,74	1,122	23,49	28,71	1,152	28,93	35,05
1,093	17,41	21,95	1,123	23,70	28,95	1,153	29,05	35,22
1,094	17,59	22,16	1,124	23,92	29,19	1,154	29,17	35,38
1,095	17,78	22,37	1,125	24,13	29,43	1,155	29,28	55,53
1,096	17,97	22,59	1,126	24,34	29,66	1,156	29,39	35,68
1,097	18,16	22,81	1,127	24,55	29,90	1,157	29,49	35,83
1,098	18,36	23,03	1,128	24,76	30,13	1,158	29,58	35,97
1,099	18,54	23,26	1,129	24,97	30,36	1,159	29,68	36,11
						1,160	29,76	36,24

Methoden der specifischen Gewichtsbestimmung. Zur Bestimmung des specif. Gew. von festen Körpern kann man sich bekanntlich zweier verschiedener Methoden bedienen: der indirecten und der directen.

Indirecte Methode. Bei dieser wird das specifische Gewicht einer Flüssigkeit dem des festen Körpers gleich gemacht; man hat dann nur nöthig, das specifische Gewicht der Flüssigkeit, sei es durch Aräometer (man bedient sich vielfach der Balling'schen Saccharimeter; siehe bei „Zucker"), sei es nach irgend einer anderen Methode zu ermitteln. Zur Ausführung des Versuches mit Kartoffeln bedient man sich einer Kochsalzlösung. Etwa 2 l einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Kochsalzlösung giesst man in ein 5 bis 6 l fassendes Glasgefäss und trägt in diese Lösung die zu untersuchenden Kartoffeln ein. Die letzteren müssen das richtige Durchschnittsmuster einer grösseren Menge darstellen (worauf besonders zu achten ist, da der Stärkemehlgehalt der einzelnen Kartoffelknollen zwischen 9 und 28 Proc. Stärkemehl schwankt) und müssen vor dem Eintragen in die fragliche Lösung gewaschen und mit einem weichen Tuche abgetrocknet sein. Es werden 20 bis 30 Kartoffeln angewandt und es wird der Versuch so geleitet, dass unter fortwährendem Umrühren so lange Wasser zugesetzt wird, bis die Hälfte der Kartoffeln an der Oberfläche schwimmt, die andere Hälfte untersinkt. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit, welches man hierauf ermittelt, entspricht dem mittleren specifischen Gewichte der untersuchten Kartoffeln; aus ihm ist nach der Holdefleiss'schen Tabelle der Stärkemehlgehalt zu ersehen. Die Methode, ursprünglich von Fresenius und Schulze angegeben, hat Krocker in die Praxis eingeführt und zu diesem Zwecke auch ein Aräometer construirt. Bei sorgfältiger Ausführung lassen sich Annäherungswerthe mit dieser Methode erhalten. —

Fig. 118.

Directe Methoden. Das specifische Gewicht lässt sich bekanntlich durch die Formel $s = \frac{g}{v}$ ausdrücken, d. h. dasselbe wird dadurch ermittelt, dass das bekannte absolute Gewicht (g) des betreffenden Körpers durch das Gewicht des von ihm verdrängten Wassers (v) dividirt wird.

Methode von Stohmann[1]). Diese ist auf Messung des durch eine gewisse Anzahl Kartoffeln verdrängten Wasservolums gegründet. Der

[1]) Journal für Landwirthschaft 1859, 206.

höchst einfache Apparat (Figg. 118 u. 119) besteht aus einem 3 l fassenden Glascylinder, in welchen eine gewisse Menge Wasser gegossen wird, dessen Volumen man mit Hülfe einer an einen Metallstreifen gelötheten Spitze einstellt und bestimmt. Anfangs kann man das Wasser aus geaichten Messgefässen eingiessen, wenn jedoch der Einstehungspunkt nahezu erreicht ist, muss man dasselbe aus einer Pipette oder Bürette zufliessen lassen. Der Einstehungspunkt ist scharf zu erkennen, da beim Ende der Füllung sich ein Tropfen Wasser durch Adhäsion an der Metallspitze emporzieht. Wird nun in den Cylinder, ehe er gefüllt ist, eine gewogene Menge Kartoffeln gelegt und wird derselbe hierauf wieder bis zur Metallspitze mit Wasser gefüllt bezw. ausgemessen, so ergiebt sich aus dem Wenigerverbrauch an Wasser der Raum, welchen die Kartoffeln einnehmen.

Fig. 119.

Beispiel: Cylinder bis zur Spitze mit Wasser gefüllt, enthält 1875 ccm; nach Einfüllung von 750 g Kartoffeln in denselben waren zur Füllung bis zur Spitze nur 1203 ccm nöthig. Das Volum von 750 g Kartoffeln betrug also $1875 - 1203 = 672$ ccm; ihr specifisches Gewicht daher (nach der Formel $s = \frac{g}{v}\Big) \frac{750}{672} = 1{,}115$. Dies entspricht nach der Tabelle von Holdefleiss 21,96 Proc. Stärkemehl.

Schertler[1]) (Fig. 120) hat den Stohmann'schen Apparat dahin abgeändert, dass der Niveauunterschied zwischen Wasser und Wasser

[1]) Schertler: Anwendung des specifischen Gewichts als Mittel zur Werthbestimmung von Kartoffeln, Cerealien und Hülsenfrüchten, sowie des Saatgetreides. Wien-Pest-Leipzig 1873, Hartleben's Verlag.

+ Kartoffeln durch eine Stellschraube mit angedrehter Spitze gemessen und sofort an einer Scala abgelesen werden kann.

Apparat von Schwarze. Einen einfachen, aber nach Nobbe an Resultat unsichern Apparat hat Schwarze[1]) construirt. Bei letzterem wird das durch eine gewogene Menge Kartoffeln verdrängte und durch ein angebrachtes Rohr abfliessende Wasservolum gemessen. Als Vorsichtsmaassregel ist zu beachten, dass nur vollkommen gereinigte Kartoffeln angewandt werden können, dass ferner die Kartoffeln und das Wasser eine Temperatur haben müssen, bei der keine Luftblasen an den Kartoffeln hängen bleiben (durch vorheriges Einsenken in Wasser zu vermeiden) und dass der Wasserspiegel sich immer in gleichmässiger Ruhe befindet. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregeln fallen die Bestimmungen sehr genau aus.

Fig. 120.

Hydrostatische Wagen. Die in der Praxis jedoch am häufigsten angewandten Methoden beruhen auf der directen Bestimmung des Volumens der Kartoffeln durch Wägung unter Wasser. Erforderlich ist, die Kartoffeln in der Luft und in Wasser zu wägen; dividirt man dann den Zahlenwerth des Gewichts in der Luft durch den Zahlenwerth des Gewichts in Wasser, so erhält man das specifische Gewicht.

---

[1]) Die Kartoffel und ihre Cultur. Amtlicher Bericht über die Kartoffelausstellung zu Altenburg 1875, von Nobbe etc. Berlin 1876.

Diesem Zweck entsprechende Wagen haben Balling wie auch Fesca[1]) (Fig. 121) construirt. Die Operation dürfte hinlänglich aus der

Fig. 121.

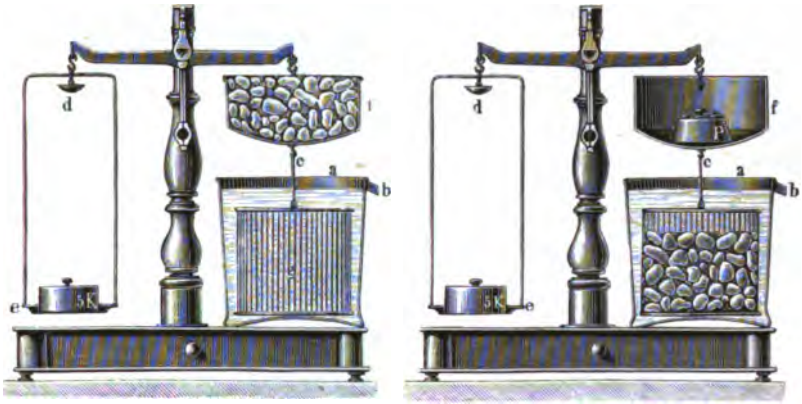


Fig. 122.

Zeichnung einleuchten. Bei der Tarirung muss der Drahtkorb unter Wasser tauchen; nach derselben werden die Kartoffeln (gewöhnlich 5 kg) im Luftkorbe und darauf unter Wasser (in dem Drahtkorbe) gewogen, d. h. die Wage wird von Neuem ins Gleichgewicht gebracht. Das hierzu nöthige Gewicht P (s. g. Wassergewicht) repräsentirt das Gewicht des durch 5 kg Kartoffeln verdrängten Wassers (v). Als specifisches Gewicht ergiebt sich also (nach der Formel $s = \frac{g}{v}\Big) \frac{5}{P}$.

Hurtzig hat (Fig. 122) die Fesca'sche Wage zum schnelleren Gebrauch zur Federwage und Schwarzer dieselbe zur Decimalwage (Fig. 123 a. f. S.) mit einem Laufgewicht und einer

[1]) Balling, Branntweinbrennerei 1865, Bd. I, 305.

Theilung auf dem längeren Balken, an welchem gleich die Stärkeprocente abzulesen sind, umgestaltet. Eine sehr grosse Decimalwage, welche gleich mit dem Wasserbehälter verbunden ist, hat Reimann[1]) (Fig. 124) angefertigt. Meistens sind den Wagen Tabellen (von Fesca oder Balling) beigegeben, aus denen man unmittelbar aus dem Gewicht des verdrängten Wassers den Stärkemehlgehalt ersehen kann. Auf die Ungenauigkeit dieser Tabellen wurde bereits hingewiesen. Neuerdings hat jedoch Holdefleiss (siehe oben) für diese Wagen neue richtige Tabellen berechnet, auf welchen Umstand bei Bezug der Apparate zu achten ist.

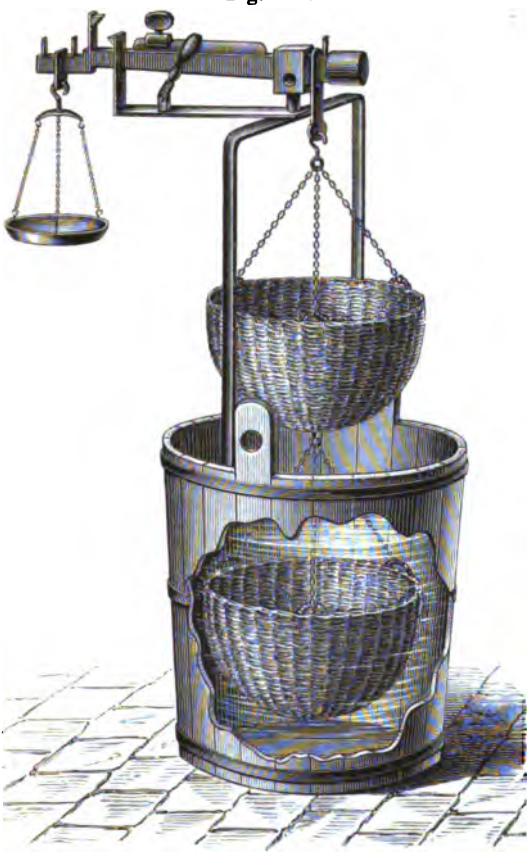
Bei Benutzung der Wagen sind einige Vorsichtsmaassregeln zu beobachten, wenn das Resultat ein richtiges sein soll. Die Kartoffeln müssen gut gereinigt, gebürstet und mit einem Tuche abgetrocknet sein. Zum Wägen der Kartoffeln in Wasser bediene man sich des Condensationswassers, welches ja leicht zu beschaffen ist, oder des Regenwassers, nicht aber des meistens harten Brunnenwassers, weil sich das in diesem enthaltene Calciumcarbonat auf dem Drahtgewebe des im Wasser befindlichen Korbes niederschlagen würde. Die Temperatur des Wassers selbst muss 17,5° C. (14° R.) sein, da nur für diese Temperatur die Tabellen berechnet sind. Der Drahtkorb muss vor dem Wägen und während desselben gleich tief in Wasser eintauchen. Ein genaues Einstellen ist am besten mittelst zerschnittener Kartoffeln zu erreichen. Bei trockenfaulen Kartoffeln sind die von der Trockenfäule befallenen Theile auszuschneiden. Zu ganz falschen Resultaten des Stärkemehlgehaltes führt aber die specifische Gewichtsbestimmung bei nassfaulen, erfrorenen, kran-

Fig. 123.

[1]) Kohlrausch: Zeitschrift d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie in der österr.-ung. Monarchie 1877, 769.

ken, verdorbenen, unreifen oder stark gekeimten Kartoffeln, weil die Tabellen lediglich auf Grund des specifischen Gewichts gesunder Kartoffeln ermittelt sind; Rohstoff dieser Art ist von der Untersuchung auszuschliessen.

Fig. 124.



Bestimmung des Stärkemehls auf chemischem Wege. Diese geschieht in gewöhnlichen Stärkefabriken nicht, um so häufiger jedoch in den Fabriken, welche die gewonnene Stärke weiter auf Stärkezucker, Dextrin u. s. w. verarbeiten, da diese meistens ein gut eingerichtetes Laboratorium besitzen. Die Bestimmung besteht in einer Umwandlung des Stärkemehls in Zucker und in der Ermittelung des letzteren mittelst alkalischer Kupferlösung (Fehling).

Das Stärkemehl der lufttrocknen Kartoffelsubstanz (2 g) wird durch mehrstündiges Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (50 ccm einer einprocentigen Säure) in zugeschmolzenen Glasröhren oder besser in den von Lintner eingeführten Druckflaschen in Zucker übergeführt. Die Druckflaschen werden sechs Stunden lang auf 115° C. im Oel- oder Paraffinbade erhitzt. Die Ueberführung in Zucker ist eine vollständige; derselbe wird in bekannter Weise weiter untersucht (siehe bei Traubenzucker). Ein ganz genaues Resultat ist jedoch durch directes Erhitzen mit Schwefelsäure nicht zu erhalten, da die in den Kartoffeln vorkommenden Pectinstoffe sowie die Cellulose (auch Zucker, welcher aber bei allen Methoden mit bestimmt wird) ganz oder zum Theil durch Schwefelsäure in Zucker oder in Körper übergeführt werden, welche ebenfalls reducirend auf die Fehling'sche Lösung wirken. Nach Holdefleiss ist das auf angegebene Weise erhaltene Resultat, auf frische Substanz berechnet, um $1^1/_2$ Proc. Stärke-

mehl zu hoch. Derselbe hat deshalb eine neue genaue Methode angegeben, bei welcher die Kartoffeln in der Wärme mit einem Lösungsmittel, Malzextract, behandelt werden. Das Malzextract wandelt nur die Stärke um, lässt aber die durch Schwefelsäure aufschliessbaren Theile des Markes ungelöst zurück. Die Methode soll sehr genau sein, ist aber umständlich und erfordert Uebung, weshalb sie schwerlich in Fabriklaboratorien zur Ausführung gelangen dürfte; wir begnügen uns daher, auf die Originalarbeit, Landwirthschaftliche Jahrbücher 1877, Suppl. 128, zu verweisen.

Enthalten die Kartoffeln viel Zucker, so muss derselbe für sich bestimmt werden, da er sonst einen merklichen Einfluss auf die Stärkemehlbestimmung (durch ein zu hohes Resultat) ausübt. 10 g der trocknen Substanz werden einige Stunden lang mit kaltem Wasser unter häufigem Umschütteln digerirt; man filtrirt, wächt den Rückstand mit kaltem Wasser aus und dampft das Filtrat im Wasserbade auf ein kleines Volumen ein. Darauf fügt man eine sehr geringe Menge Schwefelsäure hinzu, um Rohrzucker in Invertzucker zu verwandeln, kocht auf und behandelt mit Fehling'scher Lösung. Eine dem hier gefundenen Zucker entsprechende Menge Stärkemehl ist bei der Hauptuntersuchung auf Stärkemehl (mittelst Schwefelsäure) zu viel gefunden worden und daher jetzt in Abzug zu bringen. 2,45 g Kupferoxyd entsprechen 1 g Stärkemehl; 1 g Kupferoxyd also 0,4089 g Stärkemehl.

Cerealien. *Uebersicht.* Der Stärkemehlgehalt der Cerealien ist viel weniger Schwankungen unterworfen, als derjenige der Kartoffeln; in Folge dessen unterbleibt meistens eine Untersuchung des Rohstoffes in den Fabriken, denn Maass und Gewicht desselben geben an sich einen hinreichenden Anhalt für Betrieb und Ausbeute. Sollte die Untersuchung dennoch in den Laboratorien vorkommen, so muss sie auf chemischem Wege, wie unter Kartoffeln angegeben (S. 657), ausgeführt werden. Hier mag nur noch die mittlere Zusammensetzung der wichtigsten stärkemehlführenden Rohstoffe dieser Art folgen:

	Weizen	Mais [1])	Reis	
			ungeschält	geschält
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Stärkemehl . .	50 bis 75	65,90	86,9	75,7
Kleber . . .	10 „ 35	—	—	—
Gummi . . .	1 „ 1½	2,33	—	—
Eiweiss . . .	0,5 „ 1,5	10,04	7,5	7,7
Asche . . .	0,5	1,58	0,5	0,3
Wasser . . .	11 bis 16	13,46	—	14,0
Faserstoff . .	—	1,58	4,3	2,2
Fett	—	5.11	0,8	0,4

[1]) Nach Fresenius.

In Betreff einiger anderer, weniger wichtigen Rohstoffe verweisen wir auf Post, Grundr. d. chem. Technologie II.

Ausführung der Untersuchung. Die zerkleinerten Getreidearten werden entweder mit Schwefelsäure oder mit Malzaufguss behandelt, der entstandene Zucker wird mit Fehling'scher Lösung auf Reductionsvermögen geprüft. Bei der Malzaufgussmethode ist zu beachten, dass die Digestionszeit von weit längerer Dauer sein muss, als bei Kartoffeln, da die Getreidestärke durch Diastase nur langsam verzuckert wird. Fettreiche Körnerarten, wie Mais und Hafer, müssen vor der Ausführung der Analyse mit Aether oder Schwefelkohlenstoff entfettet werden. Handelt es sich z. B. beim Einkauf darum, verschiedene Weizensorten in Bezug auf ihren Stärkemehlgehalt zu vergleichen, so kann dies durch Abscheidung der Stärke in genommenen Proben geschehen. 100 g Weizenkörner werden mit Wasser vollständig durchweicht, in einem Mörser zu Brei zerquetscht, und dieser in einem Tuche unter Wasser geknetet. Das milchig gewordene Wasser wird gesammelt und mit dem Kneten so lange fortgefahren, bis bei erneutem Zusatz von Wasser dasselbe nicht mehr milchig wird. Nach 12 Stunden hat sich die Stärke abgesetzt; man filtrirt sie ab, trocknet sie in einer flachen Schale an der Luft oder bei geringer Wärme und wägt. Das Gewicht giebt den procentischen Gehalt an Rohstärke an, welcher noch Kleber, Kleberstärke u. s. w. beigemengt sind. Der Kleber kann durch Zusatz von Essigsäure zum Wasser vor dem Trocknen entfernt werden.

Eine leicht ausführbare technische, aber nur annähernd richtige Resultate liefernde Methode ist die von Balling angegebene Maischextractbestimmung. Bei Anwendung dieser werden 50 g fein zerkleinerte Körner mit 500 ccm Wasser bis zur vollkommenen Verkleisterung gekocht; man lässt bis auf 60° C. (Maischtemperatur) abkühlen und setzt 100 ccm klar filtrirten Malzextract (bereitet aus 100 g Grün- oder Trockenmalz und 1 l Wasser) hinzu; hierauf wird zur Ueberführung der Stärke in Zucker vier bis fünf Stunden lang auf dem Wasserbade bei 60° digerirt und nach dem Erkalten zu 1 l aufgefüllt. Man filtrirt die Flüssigkeit und bestimmt in derselben saccharimetrisch (siehe bei Zucker) das specifische Gewicht der erhaltenen Maische und bringt die Saccharimeteranzeige des Malzaufgusses in Abzug. Will man noch genauer verfahren, so werden 100 ccm des Filtrates zur Trockne eingedampft, der Rückstand wird bei 100° getrocknet und gewogen. Selbstverständlich ist auch hier vom erhaltenen Trockengewicht die durch den Malzaufguss hinzugekommene Menge in Abzug zu bringen, dieselbe ist direct durch Eindampfen und Trocknen bei 100° C. zu ermitteln. In 100 ccm Maischfiltrat ist die Trockensubstanz von 100 ccm Malzextract enthalten. Die in Procenten gefundene Menge Trockensubstanz muss auf Stärkemehl umgerechnet werden, weil die Stärke beim Verzuckerungs-

process Wasser aufgenommen hat und, wie Märcker annimmt, nach folgender Gleichung zerfallen ist:

$$4\,C_6H_{10}O_5 + 2\,H_2O = C_{24}H_{44}O_{22}\ (\text{Maltose} + \text{Dextrin}),$$

d. h. aus 100 Thln. Stärke werden 105,6 Thle. Maltose + Dextrin, daher

$$\frac{\text{Trockensubstanzprocente} \times 100}{105{,}6} = \text{Stärkemehl.}$$

Hülfsrohstoffe. Als Hülfsrohstoffe bedarf man bei der Stärkefabrikation in ausgedehntem Maasse nur des Wassers; doch kommen bei den verschiedenen Gewinnungsmethoden einzelne Stoffe in Betracht, welche in den meisten Fällen einer Reinheitsprüfung zu unterziehen sind. Dies ist geboten namentlich bei Aetznatron, Aetzkali, Soda und Salzsäure; — über die Untersuchung dieser Stoffe ist bei den betreffenden Abschnitten dieses Buches das Nähere nachzusehen.

Wasser. Dasselbe darf keine suspendirten Stoffe enthalten und muss vollkommen farblos sein, dies ist von grossem Einfluss auf das Aussehen der Stärke. Wässer, welche diese Eigenschaften nicht haben, müssen durch Schlackenwolle, Knochenkohle oder Kies filtrirt werden. Die braungefärbten Wässer gewisser Moorböden können durch Zufügen von wenig Schwefelsäure oder durch Kaliumpermanganatlösung farblos gemacht werden, doch sind sie zu den ersten Abwaschungen des Stärkemehls ohne Reinigung nachtheillos zu benutzen. Wässer, die einen fauligen Geruch — herrührend von Schwefelwasserstoff — haben, müssen ebenfalls durch Kaliumpermanganat von diesem Geruch befreit werden. Hartes Wasser, welches Calciumcarbonat enthält, muss mit Salzsäure versetzt werden, da sich sonst bei der Fabrikation Calciumcarbonat niederschlagen, färbende Stoffe mit niederreissen und dadurch das Stärkemehl verunreinigen würde. — Genaueres über die Analyse des Wassers ist aus dem Abschnitt Wasseruntersuchung (S. 1 ff.) zu ersehen.

Erzeugniss. Stärke. *Uebersicht.* Die Stärke des Handels ist wohl nie chemisch reines Stärkemehl; sie enthält stets wechselnde Mengen Wasser; nach dem benutzten Rohmaterial bald geringe Mengen Kleber oder Faser; je nach der Fabrikationsmethode bald Natriumcarbonat, bald Schwefel- oder Salzsäure; Stärke nach der Gährungsmethode dargestellt enthält freie Milchsäure, in einigen Sorten ist Zucker nachgewiesen; auch sind in jeder Stärke geringe Mengen Fett enthalten.

Die Prüfung der Stärke beschränkt sich meistens auf die Bestimmung des Wassergehaltes. — Einen Anhalt über die Herkunft der Stärke, sowie über Verfälschungen der verschiedenen Stärkemehlsorten gewährt die mikroskopische Untersuchung. Da die Stärkemehlkörner der einzelnen Pflanzen verschiedene Formen- und Grössenverhältnisse zeigen, so ist durch mikroskopische Grössenbestimmung (mittelst des Mikrometers,

oder nach Schön mittelst einer sehr sicheren Wägungsmethode) die betreffende Stärkemehlart festzustellen.

Wassergehalt. Der Wassergehalt der Stärke schwankt sehr: Stärke in grünem Zustande (d. h. frisch bereitet) hat bis 40 Proc.; lufttrockne Stärke zwischen 18 und 25 Proc. Wasser; gute Handelsstärke soll nicht über 18 Proc. Wasser enthalten.

Die Bestimmung kann dadurch geschehen, dass die Stärke längere Zeit, anfangs bei 60° C., dann bei 100° bis 125° C. im möglichst luftleeren Raume getrocknet wird. — In der Praxis sind an Stelle dieser umständlichen Methode zwei andere im Gebrauch, welche den Wassergehalt schneller und leichter zu ermitteln gestatten; eine derselben rührt von Scheibler, die andere von Bloch her.

a) Scheibler's Methode[1]). Dieselbe ist leicht ausführbar und gründet sich darauf, dass Stärke, welche mehr als 11,4 Proc. Wasser enthält, dieses „Mehr" leicht an Alkohol von 90° Tralles (0,8339 specifisches Gewicht) abgiebt, während eine wasserärmere Stärke selbst aus diesem Alkohol so lange Wasser aufnimmt, bis sie auf einen Gehalt von 11,4 Proc. gelangt ist. Die Vergrösserung oder Verringerung des Wassergehaltes des angewandten Alkohols ist aus seinem specifischen Gewichte zu ersehen.

Nach Scheibler bringt man 100 ccm (83,39 g) Alkohol von 90° Tralles = 0,8339 Volumgewicht bei 15,55° C. mit $\frac{83{,}39}{2} = 41{,}7$ g des zu untersuchenden Stärkemehles in einer mit eingeriebenem Stöpsel versehenen Flasche zusammen, schüttelt während einer Stunde häufig um, filtrirt durch ein trocknes Filter und bestimmt das specifische Gewicht des abfliessenden Alkohols mittelst einer Mohr'schen Wage oder eines zuverlässigen Aräometers. Durch eine Reihe von Versuchen hat Scheibler die Veränderungen im specifischen Gewicht des Alkohols durch Stärke von verschiedenem Wassergehalt festgestellt und danach eine Tabelle berechnet, aus welcher der dem specifischen Gewicht des Alkohols entsprechende Wassergehalt der Stärke zu ersehen ist.

---

[1]) Dingler's Polyt. Journal 192, 504.

Scheibler's Tabelle zur Ermittelung des Wassergehaltes der Stärke nach dem specifischen Gewicht, welches Alkohol vom specifischen Gewicht 0,8339 zeigt, nachdem 2 Gew.-Thle. desselben mit 1 Gew.-Thl. Stärkemehl von nachstehendem Wassergehalt in Berührung gewesen sind.

Temperatur 12,4° R. = 15,55° C.

Wassergehalt der Stärke. Proc.	Specifisches Gewicht des Alkohols	Wassergehalt der Stärke. Proc.	Specifisches Gewicht des Alkohols	Wassergehalt der Stärke. Proc.	Specifisches Gewicht des Alkohols
0	0,8226	22	0,8455	44	0,8643
1	0,8234	23	0,8465	45	0,8651
2	0,8243	24	0,8474	46	0,8658
3	0,8253	25	0,8484	47	0,8665
4	0,8262	26	0,8493	48	0,8673
5	0,8271	27	0,8502	49	0,8680
6	0,8281	28	0,8511	50	0,8688
7	0,8291	29	0,8520	51	0,8695
8	0,8300	30	0,8529	52	0,8703
9	0,8311	31	0,8538	53	0,8710
10	0,8323	32	0,8547	54	0,8716
11	0,8335	33	0,8555	55	0,8723
12	0,8346	34	0,8563	56	0,8731
13	0,8358	35	0,8571	57	0,8738
14	0,8370	36	0,8579	58	0,8745
15	0,8382	37	0,8587	59	0,8753
16	0,8394	38	0,8595	60	0,8760
17	0,8405	39	0,8603	61	0,8767
18	0,8416	40	0,8612	62	0,8775
19	0,8426	41	0,8620	63	0,8783
20	0,8436	42	0,8627	64	0,8791
21	0,8446	43	0,8635	65	0,8798

b) Bloch's Methode. Bloch[1]) hat unter dem Namen „Feculometer" ein Instrument in die Praxis eingeführt, welches in erster Linie den Zweck hat, den Wassergehalt der Kartoffelstärke zu ermitteln. Die Methode gründet sich darauf, dass reine, nicht durch Wärme oder durch Einwirkung von Säuren veränderte Kartoffelstärke, mit über-

[1]) Dingler's Polyt. Journal 213, 172.

schüssigem Wasser zusammengebracht, Wasser aufnimmt, so dass nach Bloch ein Hydrat entsteht, welches ein constantes Volumen einnimmt. Wenn 10 g vollständig trocknes Stärkemehl in Wasser fein vertheilt werden, so nehmen dieselben, nachdem sie sich ruhig abgesetzt haben, ein Volumen von 17,567 ccm ein. Werden nun 10 g einer beliebig feuchten Probe eben so behandelt, so wird der sich absetzende Stärkemehlniederschlag ein entsprechend geringeres Volumen zeigen.

Zur Messung der Volumina der Niederschläge dient das von Bloch construirte Instrument. Dasselbe bildet ein aus zwei verschieden weiten Röhren zusammengeschmolzenes Rohr, dessen unterer Theil von 22 cm Länge und 16 mm Weite unten geschlossen ist, dessen oberer Theil von 18 cm Länge und 28 mm Weite sich mit einem eingeschliffenen Stöpsel verschliessen lässt. Der untere Theil dient dazu, die Kartoffelstärke aufzunehmen und ihren Gehalt an wirklicher Stärke anzugeben, zu welchem Zwecke derselbe mit einer Scala versehen ist, der obere Theil dient gewissermaassen als Trichter. In das untere Rohr giebt man 17,567 ccm Wasser, macht an dem Niveau eine Marke und theilt das Ende des Rohres bis zur Marke in 100 Theile (Controle des Instruments), jeder der gebildeten Theile entspricht offenbar einem Procent trockner Stärke, die Differenz von 100 entspricht dem Wassergehalt.

Bei Ausführung des Versuches werden 10 g Stärke einer Durchschnittsprobe zu einem gleichmässigen Brei mit Wasser angerührt und in das Feculometer gebracht, das Mischgefäss wird sorgfältig mit Wasser nachgespült, das Instrument wird hierauf mit dem Stöpsel verschlossen und tüchtig geschüttelt. Man spült das an den inneren Wandungen haftende Stärkemehl in die untere Röhre und lässt eine bis zwei Stunden ruhig stehen. Bei reinem Stärkemehl bildet sich ein scharf begrenzter Absatz.

Bondonneau [1]) bestätigt die Brauchbarkeit des Feculometers, führt jedoch an, dass Verunreinigungen des Stärkemehls (2 bis 3 Proc.) nicht zu erkennen sind. Nach demselben liefert aber das Instrment ganz falsche Resultate, wenn die Kartoffelstärke selbst nur geringe Mengen Faser enthält (bei 0,2 Proc. Faser wurden 3,25 Proc. Stärkemehl zu viel gefunden). — Wenn die Kartoffelstärke verdorben ist, oder derselben andere Stoffe zugesetzt sind, so setzt sich die Stärke nicht gehörig in der Röhre ab; in diesem Falle ist das Feculometer nicht zur Wasserbestimmung zu gebrauchen, zeigt aber dafür sicher an, dass die Kartoffelstärke verdorben oder verfälscht war.

Verfälschungen des Stärkemehls. Diese können in anorganischen und organischen Stoffen bestehen. Unter ersteren werden besonders Gyps, Kreide, Schwerspath, Thon u. s. w. verwendet. Eine Bestimmung des Aschengehaltes, welcher 1 Proc. nicht übersteigen

[1]) Dingler's Polyt. Journal 211, 397; 213, 172.

darf, giebt über die Menge, eine Untersuchung der Asche nach den gewöhnlichen analytischen Methoden über die Art der Beimengung Aufschluss. Auch kann man die Stärke durch Behandlung mit Malzextract bei 60° in lösliches Dextrin und Maltose überführen, den Rückstand auf einem gewogenen Filter sammeln, bei 100° trocknen und wägen. Derselbe besteht aus den unlöslichen mineralischen Stoffen + Faser.

Was die organischen Beimengungen betrifft, so bestehen diese wohl nur in dem Zusatze einer billigeren Stärkemehlart zu einer feineren Sorte. Wie oben erwähnt ist diese Verfälschung durch das Mikroskop nachzuweisen und zu bestimmen.

Eine praktische Methode zur Feststellung der Vermischung verschiedener Stärkearten unter sich, sowie eine Verfälschung mit Mehl hat Mayet angegeben. Nach derselben werden 5 Gew.-Thle. der zu untersuchenden Stärke mit 5 Gew.-Thln. einer 25procentigen Kaliumhydroxydlösung zusammengebracht, welche vorher mit 60 Gew.-Thln. Wasser verdünnt ist. Je nach dem Opalisiren, dem Gelatiniren oder Klarbleiben der Mischung sollen sich die Stärkearten und Gemische derselben unterscheiden lassen. Bei dieser Methode giebt Kartoffelstärke eine stark opalisirend durchscheinende, nach einer halben Minute steif werdende Gallerte, Weizenstärke (Getreidestärke überhaupt) ein milchiges völlig undurchsichtiges Gemisch, welches nach einer halben Stunde nicht steif wird und keine Stärke absetzt. Arrowroot giebt ein völlig flüssiges Gemisch, aus welchem sich dasselbe wieder absetzt unter vollständiger Klärung der Flüssigkeit; Zaunrübenstärke wird zu einer dünnen, gelblichen Gallerte, Bohnenmehl zu einer gelbgrünen undurchsichtigen, nicht sehr dicken Gallerte umgewandelt. Die Methode ist nicht in allen Fällen verlässlich, aber bei groben Verfälschungen leistet sie gute Dienste.

Abfallstoffe. Die Rückstände bei der Stärkefabrikation sind zweierlei Art; entweder eigentliche Abfallstoffe, welche ein sehr werthvolles Futtermittel bilden, oder Waschwässer, welche man, wenn die Stärkefabrikation mit Landwirthschaft verbunden ist, zur Wiesendüngung benutzen kann, sonst aber unbenutzt abfliessen lässt.

Die Waschwässer, welche neben den löslichen Bestandtheilen des angewandten Materials mechanisch beigemengte Stärke enthalten, unterliegen der Untersuchung meistens nicht; will man jedoch ihren Stärkemehlgehalt, welcher allein von Interesse ist, nur einigermaassen genau feststellen, so muss man nach der Maischextractmethode verfahren.

Die nutzbaren Abfallstoffe der Fabrikation sind je nach Anwendung des Rohstoffes oder der bei der Fabrikation befolgten Methode in ihrer Zusammensetzung ganz verschieden. Die Pülpe (Rückstand der Kartoffelstärkefabrikation) enthält etwa 88 Proc. Wasser, 0,5 bis 6 Proc. Cellulose, 0,7 bis 1,3 Proc. Eiweissstoffe, 7 bis 10 Proc. Stärkemehl und 0,4 bis 0,8 Proc. Asche. — Die Abfälle der Weizenstärkefabrikation bestehen aus Kleber, Kleberstärke und den Hülsen

des Weizens. In den Fabriken, welche diese Stoffe direct für die Landwirthschaft verwerthen können, findet keine regelmässige Analyse statt; nur in vereinzelten Fällen kann eine Stärkemehlbestimmung von Interesse sein, welche nach einem der angegebenen Verfahren leicht ausführbar ist.

2) Dextrin.

Uebersicht. In den Dextrinfabriken, welche meistens mit Stärkefabriken verbunden sind, unterliegt der Rohstoff und das Erzeugniss einer fortwährenden Untersuchung, weil je nach Gehalt der Handelswerth beider verschieden ist. Der Betrieb wird nach praktischer Erfahrung geregelt.

Rohstoff. Der Hauptrohstoff für die Dextringewinnung ist die Kartoffelstärke, bei welcher sich die Untersuchung lediglich auf Ermittelung ihres Stärkemehlgehaltes beschränkt; auch da, wo, um Stärkeverluste zu vermeiden, Kartoffeln als Rohstoff dienen, ist nur der Stärkemehlgehalt derselben zu ermitteln. Die Hülfsrohstoffe bei der Dextrinfabrikation sind entweder verdünnte Säuren: Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, deren Reinheit man qualitativ zu prüfen hat, oder Malz (selten), welches nicht weiter untersucht wird.

Betrieb. Praktische Erfahrungen, sowie einige qualitative Reactionen, um zu sehen, ob die Stärke zersetzt ist, geben über den Betrieb hinreichenden Aufschluss.

Erzeugniss. Dasselbe wird in den Fabriken regelmässig untersucht, um den Handelswerth festzustellen, da die Handelssorten eine grosse Verschiedenheit in ihrer Zusammensetzung zeigen. Wesentlich und in erster Linie zu bestimmen ist der Gehalt an Dextrin; Wasser, Traubenzucker und Unlösliches — herrührend von der Fabrikation — müssen ebenfalls oft bestimmt werden, da man gerade Dextrin vielfach zum Gegenstand von Verfälschungen macht.

Rohstoff: Kartoffelstärke. *Gehalt der Kartoffelstärke an Stärkemehl.* Dieselbe wird durch Wasserbestimmung ermittelt; 100 — Wasser = Stärke (siehe S. 661).

Kartoffeln. *Gehalt der Kartoffeln an Stärkemehl* siehe S. 649.

Hülfsrohstoffe. Verdünnte Säuren, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, müssen qualitativ und soweit bei

ihnen der Handelswerth in Frage kommt, quantitativ untersucht werden. (Siehe die betreffenden Abschnitte.) Bei der Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure ist zu beachten, dass diese Säuren frei von Arsensäure sein müssen; Salz- und Salpetersäure dürfen freies Chlor nicht enthalten, da dies mit in das Dextrin übergeht und dadurch die mit Dextrin bereiteten Farben beim Papier- und Zeugdruck an Intensität verlieren.

Malz siehe im Capitel „Spiritus".

Betrieb. Ueber die Dauer der Umwandlung der Stärke in Dextrin belehrt die Erfahrung, sowie die Farbe des Productes; jedoch kann man auch von Zeit zu Zeit eine Probe des in Umwandlung begriffenen Materials dadurch untersuchen, dass man dieselbe in kochendem Wasser löst, mit kaltem Wasser verdünnt und durch Zusatz von Jodlösung (Jod und Jodkalium in Wasser in solcher Menge gelöst, dass die Lösung hellbraun ist) auf Stärkemehl prüft. So lange sich noch eine blaue Färbung zeigt, ist noch unzersetztes Stärkemehl vorhanden; bräunlichrothe Färbung zeigt eine genügende Umwandlung an.

Erzeugniss. Dextrin. *Uebersicht.* Im Handel kommen sehr verschiedene Dextrinsorten vor; meistens in Form eines weissen oder blassgelben, bald auch mehr gefärbten, feinen Pulvers, welches geschmacklos ist und an der Luft feucht wird; aber auch derbere Stücke und Syrup sind Handelswaare. Alle Sorten des Handels sind fast nie rein, sondern enthalten neben Dextrin Stärkemehl oder Traubenzucker, oft auch absichtlich zugesetzte Beimischungen von Sand, Gyps oder Schwerspath, sowie aus dem Fabrikationsverfahren herrührende Stoffe, z. B. mineralische und organische Säuren. Der Gehalt an allen diesen Verbindungen ist ein sehr schwankender. Der durch Malz bereitete Dextrinsyrup enthält Maltose (Bestimmung derselben siehe im Capitel „Spiritus").

Reines Dextrin ist daran zu erkennen, dass es in Wasser vollkommen löslich ist und ohne Rückstand verascht werden kann; dass die Lösung desselben neutral reagirt und durch Jod nicht blau, sondern rothbraun gefärbt wird. In Gerbsäure sowie in Barytwasser ist Dextrin unlöslich, und aus der Fehling'schen Lösung scheidet es erst nach längerem Kochen Kupferoxydul ab.

Quantitative Bestimmung des Dextrins. Das Verfahren von Roussin beruht auf der Unlöslichkeit des reinen Dextrins in starkem und seiner Löslichkeit in verdünntem Weingeist. Die zur Syrupsconsistenz eingeengte wässerige Lösung einer gewogenen Menge Handelsdextrins wird mit 10 Volumtheilen 90 procentigem Weingeist vermischt, das niederfallende Dextrin wird mit Alkohol derselben Concentration gewaschen, darauf getrocknet und gewogen. Von dem so erhaltenen Product löst man 1 g in 10 ccm Wasser und setzt zu dieser Lösung 30 ccm 56 procentigen Weingeist, 4 Tropfen 26 procentige Eisenchloridlösung und einige Decigramme Kreidepulver — zur Fällung von

etwa vorhandenem, mit Eisentrihydroxyd sich verbindenden Gummi —. Das Ganze wird gehörig umgerührt, filtrirt und der Rückstand auf dem Filter mit 56 procentigem Weingeist ausgewaschen. Im Filtrat wird hierauf das Dextrin abermals mit 95 procentigem Alkohol gefällt. Nach 24 Stunden kann man den Weingeist abgiessen, den Niederschlag in wenig Wasser lösen und im gewogenen Schälchen auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfen. Der Procentgehalt des untersuchten Dextrins lässt sich aus den gefundenen Zahlen leicht berechnen.

Gehalt an Stärkezucker. Dieser kann nach Barfoed dadurch nachgewiesen werden, dass, wenn eine Lösung des Dextrins mit Kupferacetatlösung (1 g neutrales Kupferacetat in Wasser gelöst, mit 5 ccm 38 procentiger Essigsäure versetzt und hierauf mit Wasser zu 200 ccm aufgefüllt) gekocht wird, sich in kurzer Zeit rothes Kupferoxydul ausscheidet, während Dextrin Kupferacetatlösung nicht reducirt.

Bestimmung der löslichen und unlöslichen Bestandtheile. Hierzu werden 50 g des lufttrocknen Dextrins mit 500 ccm destillirtem Wasser behandelt; man filtrirt, verdampft und trocknet einen gewogenen Theil des Filtrats wiederum in der im Oelbade liegenden Trockenröhre bei 110° C. unter Durchleitung von über Schwefelsäure getrockneter Luft. Aus dem Gewicht des vollkommen trocknen Rückstandes ergiebt sich die Summe der gelöst gewesenen Stoffe. Die unlöslichen Bestandtheile werden ebenfalls auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt; nach dem Trocknen bei 100° wird das Gewicht bestimmt. Das Unlösliche besteht aus Stärke und mineralischen Bestandtheilen. Um die Menge der letzteren zu erfahren, kann ein Theil der unlöslichen Bestandtheile verascht werden. Die Asche ist, sobald es das Interesse erheischt, nach den gewöhnlichen analytischen Methoden weiter auf die einzelnen Stoffe zu untersuchen. Zur Bestimmung der Stärke müsste der unlösliche Theil mit Schwefelsäure oder mit Malzaufguss nach Holdefleiss und der entstandene Zucker mit Fehling'scher Lösung behandelt werden. (Siehe S. 657.) — Im löslichen Theile kann man ferner noch den Traubenzucker durch Titration mit Fehling'scher Lösung bestimmen. Da jedoch durch Kochen mit Alkalitartraten etwas Dextrin in Zucker umgewandelt wird, so ist die Fehling'sche Flüssigkeit wegen ihres Gehaltes an Alkalitartrat nicht geeignet, ganz genaue Resultate zu geben, und zwar wird der Fehler um so höher ausfallen, je länger man die Probe kocht. Wird das Kochen aber nur wenige Minuten fortgesetzt, so soll der Fehler so gering sein, dass man ihn vernachlässigen kann. (Rumpf und Heinzerling.) Neuerdings haben Bondonneau und auch Laugier diese Methode geprüft und die Angaben von Rumpf und Heinzerling bestätigt; selbst wenn die Lösung mit der Kupferflüssigkeit 15 Minuten lang siedet, sollen noch richtige Resultate zu erhalten sein. In der Praxis

wendet man, um die Qualität des Dextrins zu prüfen, das einfache Mittel an, dass man praktische Zeugdruckversuche anstellt.

Wassergehalt des käuflichen Dextrins. Dieser wird dadurch ermittelt, dass 2 bis 3 g in einer im Oelbade liegenden U-förmigen Trockenröhre auf 110° so lange erhitzt werden, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Vollständiges Trocknen des Dextrins wird dadurch beschleunigt, dass man einen durch Schwefelsäure völlig getrockneten Luftstrom durch die Trockenröhre leitet. Aus dem Gewichtsverlust ist der Wassergehalt zu berechnen.

Wie sehr die verschiedenen Handelsdextrine in ihrer Zusammensetzung schwanken, zeigen folgende von Förster veröffentlichten Durchschnittswerthe:

	Prima Dextrin	Dunkelgebrannte Stärke	Braunes Dextrin	Gommeline	Aelteres Dextrin	Hellgebrannte Stärke
Dextrin	72,45	70,43	63,60	59,71	49,78	5,34
Traubenzucker . .	8,77	1,92	7,67	5,76	1,42	0,24
Unlösliches (Stärkemehl, Asche etc.)	13,14	19,97	14,51	20,64	30,80	86,47
Wasser	5,64	7,68	14,23	13,89	18,00	7,95

3) Stärkezucker (Traubenzucker).

Uebersicht. Bei der Fabrikation des Stärkezuckers, welche vielfach in Verbindung mit der Stärkefabrikation betrieben wird, unterliegen der Rohstoff und das Erzeugniss einer steten Controle, während der Betrieb nach praktischer Erfahrung oder durch einzelne qualitative chemische Reactionen geregelt wird. Nöthig ist es, die Reinheit einiger Hülfsrohstoffe zu prüfen.

Rohstoff. Der Hauptrohstoff ist die Kartoffelstärke der Stärkefabriken. (In neuerer Zeit ist mit wechselndem Glücke auch Getreide und Reis auf Stärkezucker verarbeitet worden, doch nur vereinzelt; grosse Concurrenz bereitet aber der in Amerika in grossen Massen angebaute Mais, es hat sich daselbst eine äusserst lebensfähige Industrie auf der Basis dieses Rohstoffes etablirt.) Für die Zwecke der Stärkezuckerfabrikation kommt es lediglich auf den Stärkemehlgehalt an. Die Hülfsrohstoffe sind meistens Säuren (Schwefelsäure, Salpetersäure, Schwefligsäure), welche qualitativ auf Reinheit geprüft werden. Malz wird als Hülfsrohstoff nur selten in Anwendung gebracht und dann nicht weiter untersucht. Von guter Eigenschaft muss ferner der als Nebenhülfsrohstoff angewandte Kalkstein (Calciumcarbonat) sein,

und ebenso bedarf die im Betriebe verwandte Knochenkohle der chemischen Beaufsichtigung und Prüfung.

Erzeugniss. Stärkezucker. Da der Stärkezucker des Handels ein sehr wechselndes Gemisch von Zucker und anderen Stoffen darstellt, so ist derselbe regelmässig Gegenstand der Untersuchung. Meistens kommt es nur auf den annähernden Gehalt an Stärkezucker an, welcher hauptsächlich nach der specifischen Gewichtsmethode geprüft wird. Eine genaue Bestimmung dieses Zuckers kann mittelst der Fehling'schen Lösung geschehen. Der sogenannten Polarisationsmethode bedient man sich wegen ihrer Ungenauigkeit nur noch selten. Vielfach stellt man den Gehalt an vergährbarer Substanz fest, da dies für einzelne Industriezweige hervorragendes Interesse besitzt (Vergährungsmethode). Der Stärkezucker des Handels ist je nach seiner Darstellung mit grösseren oder kleineren Mengen Dextrin verunreinigt, dessen Menge durch die Alkoholprobe erkannt werden kann. Verfälschungen mit mineralischen Bestandtheilen lassen sich durch Veraschung sowie durch weitere Untersuchung der gewonnenen Asche nachweisen. Der Aschengehalt der Stärkezuckersorten soll 0,4 Proc. nicht übersteigen und die Asche soll der Hauptmenge nach aus Gyps bestehen.

Die Abfallstoffe, Gyps und Schlamm, verwerthet man ohne weitere Untersuchung als Dungstoffe.

Rohstoff. Kartoffelstärke. *Gehalt derselben an reinem Stärkemehl.* Dieser wird in den Fabriken durch die Wasserbestimmung ermittelt; 100 — Wasser = Stärkemehl in Procenten (siehe S. 661).

Wie der Stärkemehlgehalt der übrigen Rohstoffe, welche in Betracht kommen — Getreide, Reis, Mais — zu ermitteln ist, siehe unter „Rohstoff" bei der Stärkefabrikation S. 658.

Hülfsrohstoffe. Dieselben bestehen, sobald es sich um Ueberführung der Stärke in Zucker handelt, in Säuren oder Malz (nur vereinzelt). Angewandt werden Schwefel- und Salpetersäure, welche auf Concentration sowie auf den etwaigen Gehalt an schädlichen Stoffen geprüft werden müssen; bei der Schwefelsäure ist sorgfältig darauf zu achten, dass sie frei von Arsen sei, da in neuerer Zeit mehrfach ein Arsengehalt im Traubenzucker des Handels nachgewiesen ist. Die Prüfung hat nur qualitativ nach den üblichen Methoden zu geschehen. (Siehe die betreffenden Abschnitte.)

Das zur Umwandlung der Stärke nur noch ausnahmsweise (Darstellung von Stärkesyrup) angewandte Malz wird nicht in den Kreis der Untersuchung gezogen. (Vergährungsfähigkeit des Malzes siehe im Capitel „Spiritus".)

Behufs Neutralisation von Säuren wird Kalkstein (Kreide) angewandt; derselbe muss möglichst reines Calciumcarbonat darstellen und

darf nicht thonhaltig sein; Prüfung siehe im Capitel „Rübenzucker", S. 688. Sind nur geringe Mengen von Säuren abzusättigen, so wird vielfach Soda in Anwendung gebracht. (Prüfung derselben S. 477.) Um ein weisses Product zu erzeugen, benutzt man bei der Darstellung oft Schwefligsäure in Form von trocknem oder gelöstem schwefligsauren Calcium (Calciumsulfit), welches auf Reinheit nicht weiter geprüft wird.

Als Hülfsrohstoff ist ferner die Knochenkohle zu betrachten, welche in Pulverform zum Kochen und Klären, in gröberen Stücken zur Filtration dient. Dieselbe darf kein Calciumsulfid, Calciumoxyd und lösliche (Alkali-) Salze enthalten. Nachweisung dieser Substanzen sowie Bestimmung des Handelswerthes der Knochenkohle siehe des Näheren im Capitel „Rübenzucker". Zu bemerken ist noch, dass bei der Stärkezuckerfabrikation ein Gypsgehalt ohne wesentlichen Nachtheil ist, während bei der Rübenzuckerindustrie derselbe ängstlich vermieden wird, wenigstens eine Höhe von 0,5 Proc. nicht übersteigen darf.

Betrieb. Derselbe wird nach praktischer Erfahrung geleitet. — Der Process der Umwandlung der Stärke mittelst verdünnter Schwefelsäure lässt sich jedoch auch chemisch verfolgen. Die Umwandlung der Stärke ist vollendet, sobald eine erkaltete Probe durch Jodlösung nicht mehr blau oder roth gefärbt wird. Die Flüssigkeit giebt aber, sobald Jod keine Reaction mehr zeigt, auf Zusatz von starkem Weingeist (92proc.) eine weisse Fällung von Dextrin. In der Praxis fährt man mit dem Kochen so lange fort, bis in einer neuen Probe Alkohol keine Fällung mehr hervorbringt, d. h. bis alles Dextrin in Stärkezucker übergeführt ist. (Nach Anthon verhindern grosse Mengen von Stärkezucker die Fällung des Dextrins durch Alkohol, es lässt sich deshalb mit Sicherheit die vollständige Umwandlung der Stärke durch Alkohol nicht nachweisen.)

Bei der Darstellung von Syrup kocht man nur so lange, bis eine Probe mit Jodlösung nicht mehr violett oder röthlich wird, sondern bis dieselbe die sogenannte Rum- oder Jodfarbe zeigt; in diesem Falle ist der Syrup stark dextrinhaltig, enthält aber keine unzersetzte Stärke.

Erzeugniss. Stärkezucker. Dieser ist ein Product von sehr wechselnder Zusammensetzung; oft ist derselbe nicht trocken, sondern hat eine schmierige Consistenz und ist durch fremde Beimischungen von schmutzig gelber oder grauer Farbe. Die Handelssorten enthalten im Mittel 0,4 Proc. Asche, ca. 18 bis 20 Proc. Wasser, 60 Proc. vergährbaren Zucker (Stärkezucker, Maltose etc.) und 20 bis 24 Proc. nicht gährungsfähige organische Substanzen (Dextrin etc.). — Die Syrupe schwanken noch mehr in ihrem Gehalte; sind dieselben mit Malz bereitet, so müssen sie beträchtliche Mengen Maltose enthalten, wenn letzteres nicht durch Kochen mit Säure entfernt worden ist.

Wesentlich für den Handelswerth ist die Feststellung des Gehaltes an reinem Stärkezucker oder auch nur an vergährbaren Substanzen; nebenbei ist es erforderlich, den Wassergehalt und die Aschenmenge festzustellen.

Qualitative Nachweisung des Traubenzuckers. Alle Verfahren beruhen auf der Reduction von Metallsalzen oder von organischen Farbstoffen. Becquerel[1]) wies zuerst nach, dass eine alkalische Kupferlösung von Traubenzucker reducirt wird und Trommer[2]) zeigte die ausserordentliche Empfindlichkeit der Reaction; es lassen sich nach ihm noch 0,00001 Thl. Stärkezucker durch den rothen Niederschlag nachweisen. Icery[3]) benutzt eine Lösung von Kupfersulfat in viel concentrirter Natronlauge; die tiefblaue Lösung wird beim Kochen mit 3 Vol. der zu untersuchenden Flüssigkeit bei Gegenwart von Stärkezucker binnen einigen Minuten schön violett gefärbt. Barfoed[4]) wendet eine mit Essigsäure versetzte Kupferacetatlösung an, mit welcher noch 0,01 Thl. Stärkezucker nachweisbar sein soll; Kupferformiat ist nach Warren Müller[5]) nicht verwendbar. Nach Böttger[6]) kann zur Nachweisung auch eine alkalische Lösung von Wismuthoxyd benutzt werden; in diesem Falle wird metallisches Wismuth ausgefällt. (Die Probeflüssigkeit wird bereitet durch Lösen von Wismuthnitrat in Wasser, Zusatz von viel Kaliumhydroxyd, wobei das Ganze etwas erwärmt wird, und langsames Zutropfenlassen von Weinsäurelösung, bis der entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat.) Sachse und Brumme[7]), später Heinrich[8]) bedienen sich einer Jodquecksilberlösung mit wechselndem Alkaligehalt. Nach Schmidt soll bei Zusatz von Bleiessig und Ammoniak zu einer Stärkezuckerlösung ein weisser Niederschlag entstehen, welcher sich beim Kochen roth färbt. Mulder[9]) empfahl zur Reaction auf Stärkezucker den Indigo (wässerige Lösung von Indigblau in Schwefelsäure); beim Kochen mit der alkalischen Lösung des Traubenzuckers wird der Indigo entfärbt (reducirt zu dem in Alkalien löslichen Indigweiss), nach Vogel[10]) wird auch der Lackmusfarbstoff durch Kochen mit Stärkezucker zerstört; desgleichen wird nach Braun[11]) eine Lösung von Pikrinsäure zu Pikraminsäure reducirt, deren blutrothe Farbe selbst bei sehr starker Verdünnung noch deutlich hervortritt.

Quantitative Bestimmung des Stärkezuckers. Hierfür giebt es zahlreiche Methoden. Um den Gehalt einer Handelssorte an Stärkezucker bezw. an fremden löslichen Beimischungen zu erfahren, bedient man sich in den meisten Fällen der

---

[1]) Annal. Chem. u. Phys. 2, 47, 15. — [2]) Annal. Chem. u. Pharm. 39, 360. — [3]) Annal. Chem. u. Pharm. 4, 5, 394. — [4]) Post, Zeitschr. f. d. chem. Grossgewerbe III, 568. — [5]) Dingler's Polyt. Journal 229, 99. — [6]) Journ. f. prakt. Chemie 51, 431. — [7]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1877, 1. — [8]) Zeitschr. des Vereins f. Rübenzuckerindustrie 1878. 673. — [9]) Ztg. f. analyt. Chem. I, 96. — [10]) Jahrb. f. Pharmacie 1862. — [11]) Ztg. f. analyt. Chem. 4, 185.

Methode von Anthon. Diese ist in der Praxis sehr verbreitet, obgleich sie an Genauigkeit zu wünschen übrig lässt, weil sie keineswegs den wirklichen Gehalt einer Lösung an Stärkezucker angiebt. Sie besteht in der Ermittelung des specifischen Gewichts einer bei 15° C. gesättigten Lösung und gründet sich darauf, dass eine Lösung von gleichen Theilen Zucker und Wasser ein specifisches Gewicht von 1,2060 hat. — Zur Ausführung wägt man 75 g des zu prüfenden Traubenzuckers in einem Cylinderglas ab und fügt 75 g destillirtes Wasser hinzu; diese Mischung lässt man unter öfterem Umrühren 1 bis 2 Tage stehen und bestimmt dann das specifische Gewicht der klar abgegossenen Lösung, entweder durch Messung mit einem Aräometer, oder durch directe Wägung von 100 ccm der Flüssigkeit und Division des gefundenen Gewichts durch 100. Um jede Rechnung zu vermeiden, hat Anthon eine Tabelle entworfen, aus welcher man den procentischen Gehalt an fremden Beimengungen direct ersieht, sobald das specifische Gewicht der Lösung bestimmt ist. Es ist nöthig, dass die Temperatur der Lösung genau 15°C. beträgt, da die Tabelle nur für diese Temperatur berechnet ist.

Tabelle zur Ermittelung der Reinheit des Trauben- oder Stärkezuckers nach Anthon.

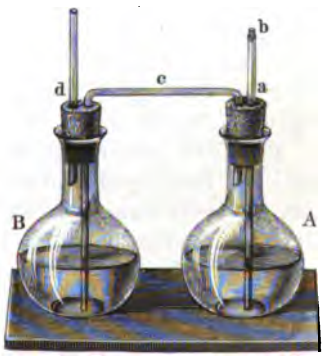
Specifisches Gewicht der bei 15° C. gesättigten Zuckerlösung	Gehalt des Stärkezuckers an fremden Substanzen Proc.	Specifisches Gewicht der bei 15° C. gesättigten Zuckerlösung	Gehalt des Stärkezuckers an fremden Substanzen Proc.
1,2060	0	1,2489	23
1,2082	1	1,2506	24
1,2104	2	1,2522	25
1,2125	3	1,2535	26
1,2147	4	1,2548	27
1,2169	5	1,2561	28
1,2189	6	1,2578	29
1,2208	7	1,2587	30
1,2228	8	1,2603	31
1,2247	9	1,2618	32
1,2267	10	1,2633	33
1,2284	11	1,2649	34
1,2300	12	1,2665	35
1,2317	13	1,2680	36
1,2333	14	1,2695	37
1,2350	15	1,2710	38
1,2368	16	1,2725	39
1,2386	17	1,2740	40
1,2404	18	1,2755	41
1,2422	19	1,2770	42
1,2440	20	1,2785	43
1,2456	21	1,2800	44
1,2473	22	1,2815	45

Vergährungsmethode. In neuerer Zeit hat der Traubenzucker vielfach in Industrien Verwendung gefunden, deren Interessenten es nur darauf ankommt, zu wissen, wie viel unvergährbare und vergährbare Substanz ein Traubenzucker enthält. Der Gehalt an anorganischen Theilen ist leicht durch Aschenbestimmung zu ermitteln, um jedoch auch die organischen nicht vergährbaren Substanzen zu finden, ist es nöthig, die Probe einer directen Vergährung zu unter-

Fig. 125.

Fig. 126.

Fig. 127.



werfen. Durch letztere zerfällt der Traubenzucker in Alkohol und Kohlendioxyd; aus dem Gewichtsverlust, welchen das Entweichen des Kohlendioxyds bedingt, ist ein Schluss auf die Menge des vorhandenen Traubenzuckers zu ziehen. Man führt die Vergährung in Apparaten von vorstehender Form, Fig. 125 u. 126, aus. Einer gewogenen Probe Traubenzucker (etwa 5 g) werden etwas Schwefelsäure oder Weinsäure und dann etwa 20 ccm einer frisch

ausgewaschenen, mit Wasser zu einem dünnen Brei aufgeschlämmter Bierhefe zugesetzt. Die Operation selbst muss bei einer Temperatur von etwa 30° C., welche man am besten an einem Wasserbad erreicht, ausgeführt werden. Die Apparate selbst bedürfen keiner Beschreibung. — Die mit dem Kohlendioxyd entweichenden Wasserdämpfe werden durch ein Chlorcalciumrohr oder durch Schwefelsäure zurückgehalten. Nach der Gährung muss die Flüssigkeit erwärmt werden, um sämmtliches Kohlendioxyd auszutreiben; zur vollständigen Entfernung des letzteren saugt man zweckmässig noch trockne Luft durch den Apparat. Die Differenz zwischen den Gewichten des vor und nach der Gährung gewogenen Apparates ergiebt die Menge des entwichenen Kohlendioxyds.

Ohne Nachtheil kann auch der bekannte Apparat von Will und Fresenius zur Bestimmung des Kohlendioxyds benutzt werden. In Betreff seiner Handhabung muss, soweit sie nicht aus Fig. 127 (a. v. S.) ersichtlich ist, auf Fresenius, quantitative Analyse, 6. Aufl., §. 139, verwiesen werden.

Der Zerfall des Stärkezuckers bei der Gährung lässt sich bekanntlich durch die Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_6O$ ausdrücken. Nach Bolley geben 100 Thle. Traubenzucker 48,3 Thle. Kohlendioxyd, d. h. 1 Thl. des letzteren entspricht 2,07 Thln. Traubenzucker; nach Pasteur's Versuchen vergähren aber immer nur 95 bis 96 Proc. des Zuckers zu Alkohol und Kohlendioxyd, während 4 bis 5 Proc. anderweitig zerfallen; es entspricht deshalb 1 Thl. Kohlendioxyd 2,16 Thln. Traubenzucker. Will man den bei der Gährung entstandenen Alkohol bestimmen, um aus ihm auf den Zuckergehalt zurückzuschliessen, so sind die Trockenvorrichtungen nicht nöthig; mit Verlauf der Gährung wird der Alkohol von der Flüssigkeit durch Destillation getrennt und im Destillat bestimmt. (Methoden siehe im Capitel Spiritus.) Als vergährbare Substanz betrachtet man im Stärkezucker nur die Dextrose, als unvergährbar das Dextrin. Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass auch die Maltose direct mit vergährt und dass dieselbe in den meisten käuflichen Stärkezuckersorten wahrscheinlich vorhanden ist, wenigstens wenn die Invertirung der Stärke bei der Darstellung des Traubenzuckers keine vollständige oder die Umwandlung durch sehr schwache Säuren bewirkt war; dass sie aber unter allen Umständen neben Dextrin in den Traubenzuckern und Syrupen vorkommt, bei deren Bereitung Malz in Anwendung kam. Die Frage über die Unvergährbarkeit des Dextrins ist noch unentschieden; nach den neuesten Versuchen von Delbrück (Landw. Jahrbücher, Suppl. 1877, 311) ist das Dextrin vergährbar (wenn auch nur bis 80 Proc.), wenn die Hefe von wirksamer Diastase (Malzinfus) begleitet ist; doch ist dasselbe unter gewöhnlichen Verhältnissen und ohne Zusatz von Malz als direct unvergährbar zu betrachten.

Bestimmung des Traubenzuckers nach Fehling. Uebersicht. Unter den zahlreichen Methoden zur genauen quantitativen Bestimmung

des Stärkezuckers ist auch die Brauchbarkeit dieser eingangs von uns als die beste empfohlenen, von so vielen Analytikern angezweifelt worden, und so vielfach Gegenstand von Angriffen gewesen, dass sie nicht mit Unrecht den Namen der „best verleumdeten" trägt. Besonders war es Soxhlet, welcher sich den ursprünglich von Fehling gefundenen Resultaten und den vieler anderer Forscher gegenüber in heftigen Widerspruch setzte, namentlich was das Reductionsverhältniss des Traubenzuckers zum Kupferoxyd anlangt, welches Fehling wie 1 : 10 angenommen hatte (d. h. 1 Aeq. Traubenzucker kann 10 Aeq. Kupferoxyd zu Kupferoxydul reduciren); ja Soxhlet gelangte sogar zu der Ansicht, dass eine genaue quantitative Bestimmung des Traubenzuckers durch alkalische Kupferlösung gewichtsanalytisch nicht möglich sei, während er die Richtigkeit der maassanalytischen Bestimmung nicht leugnete. — Hatten schon früher ausgezeichnete Forscher wie Claus, Neubauer und Landolt die Fehling'sche Methode controlirt und ihre Richtigkeit bei Einhaltung der von Fehling vorgeschriebenen Verhältnisse bestätigt, so wurde nach Bekanntwerden der Soxhlet'schen Untersuchungen dieser Gegenstand von Neuem aufgenommen. Ulbricht, Märcker, Morgen, Behrend und in jüngster Zeit Allihn zeigten, dass allerdings die Reductionsfähigkeit des Traubenzuckers je nach der zugesetzten Menge Fehling'scher Lösung wechsele, wie Soxhlet gefunden hatte, aber sie wiesen auch nach, dass bei strenger Beobachtung der von Fehling gegebenen Vorschriften, namentlich bei Einhaltung der vorgeschriebenen Concentration, das Reductionsverhältniss ein ziemlich constantes, nahezu 1 : 10, sei; dass sogar die gewichtsanalytische Methode der Traubenzuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung zu den exactesten gehöre, welche die analytische Chemie kennt. — Hierbei wird jedoch nochmals darauf aufmerksam gemacht, dass man sich bei Ausführung der Analyse streng an die von Fehling gegebenen Vorschriften zu halten hat.

Die Ausführung der Analyse kann nun in zwei Weisen geschehen; entweder kann man das maassanalytische Verfahren wählen, welches darin besteht, dass man zu einer Kupferlösung von bekanntem Gehalt so viel Traubenzuckerlösung fügt, bis alles Oxyd zu Oxydul reducirt ist, oder man kann gewichtsanalytisch verfahren, indem man die Traubenzuckerlösung mit einem Ueberschuss der Kupferlösung versetzt und das abgeschiedene Oxydul als solches oder nach der Reduction mit Wasserstoff als Kupfer zur Wägung bringt.

Die Bereitung der Fehling'schen Kupferlösung. Diese geschieht so, dass 34,632 g völlig reines, an der Luft wohl getrocknetes Kupfersulfat in etwa 200 ccm Wasser gelöst werden. In einem zweiten Gefäss löst man 173 g reines, krystallisirtes Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz) und 125 g Kaliumhydroxyd in etwa 400 ccm Wasser. (Statt des Kaliumhydroxyds kann man auch 480 ccm Natriumhydroxydlösung vom specifischen Gewicht 1,14 anwenden.) Die erste Lösung wird zur zweiten nach und nach unter Umschütteln hinzugegeben, hierauf

die tiefblaue Flüssigkeit zu 1 l aufgefüllt. Je 10 ccm dieser Lösung enthalten 0,35 g Kupfersulfat und entsprechen 0,05 g wasserfreiem Traubenzucker (nach Fehling). Die Lösung muss in gut geschlossenen, ganz gefüllten Flaschen an einem kühlen, dunklen Ort (oder in dunkelgefärbten Gläsern) aufbewahrt werden, da dieselbe durch Lichteinwirkung oder durch Anziehen von Kohlendioxyd derartig verändert wird, dass sie beim Erhitzen für sich Kupferoxydul ausscheidet. Nach Fehling und nach Fresenius soll zwar ein neuer Zusatz von Alkali dies verhindern; besser ist es jedoch, die verschiedenen Lösungen, nach Märcker's Vorschlag, getrennt aufzubewahren, d. h. die Kupferlösung und die alkalische Seignettesalzlösung getrennt zum halben Liter aufzufüllen[1]). Auf alle Fälle jedoch ist es rathsam, die Lösung bezw. Lösungen vor dem Gebrauch in einer Schale einige Minuten lang zu kochen (10 ccm mit 40 ccm Wasser verdünnt); nur wenn sich kein Kupferoxydul abscheidet ist die Lösung zu verwenden. — Der Titer der Lösung wird mit reinem Traubenzucker festgestellt.

Bereitung von reinem Traubenzucker. Um reinen wasserfreien Traubenzucker zur Titerdarstellung zu erhalten, hat Soxhlet[2]) folgendes Verfahren angegeben, welches gestattet, denselben in grossen Mengen zu gewinnen.

Man bereitet sich zuerst eine geringe Menge wasserfreien Traubenzucker, die bei der Darstellung der Hauptmasse die Krystallisation einzuleiten bestimmt ist, dadurch, dass man eine Mischung von 500 ccm 90 procentigem Alkohol mit 20 ccm rauchender Salzsäure im Wasserbade auf 45° erwärmt und in 4 bis 5 Portionen 160 g reinen gepulverten Rohrzucker einträgt. Nach zwei Stunden ist bei fleissigem Rühren der eingetragene Rohrzucker gelöst und in Invertzucker verwandelt. Man überlässt die Flüssigkeit der Ruhe, schüttelt aber dieselbe, sobald sich nach 6 bis 8 Tagen Traubenzuckerkrystalle zeigen, kräftig und öfter; nach weiteren 1 bis 2 Tagen hat sich eine grössere Menge (etwa 10 g) feinpulveriger Traubenzucker aus der nun gelb gewordenen Flüssigkeit ausgeschieden, welche durch Filtration und Absaugen von der Mutterlauge getrennt wird. Zur Darstellung der Hauptmenge des Traubenzuckers erwärmt man im Wasserbade in einem grossen Glascylinder ein Gemisch von 12 l 90 procentigem Alkohol und 480 ccm rauchender Salzsäure auf 45° und trägt unter stetem Umrühren 4 kg gepulverte Raffinade in mehreren Portionen ein, darauf achtend, dass die Temperatur während der ganzen Operation 50° nicht übersteigt. Nach zwei Stunden ist der Rohrzucker gelöst und invertirt, die Lösung farblos. Man lässt die Flüssigkeit erkalten, trägt den nach obiger Vorschrift bereiteten wasserfreien Traubenzucker ein und rührt so oft als möglich kräftig durch.

---

[1]) Soxhlet räth, die Seignettesalz-Natriumhydroxyd-Lösung vor jedem Versuch frisch zu bereiten.

[2]) Journal für praktische Chemie 1880, Hft. 7 und 8.

Die Ausscheidung eines weissen feinen Krystallmehles beginnt schon nach einigen Stunden, nach 12 Stunden sind 70 bis 80 Proc. der gewinnbaren Menge auskrystallisirt. Man lässt die Krystallisationsmasse weitere 24 Stunden stehen, filtrirt dann, saugt die Flüssigkeit von den Krystallen ab und wäscht so lange mit 90 procentigem Alkohol, bis eine Probe des Zuckers in concentrirter Lösung keine Chlorreaction mehr zeigt. Man verdrängt den wässerigen Alkohol durch absoluten und trocknet den Zucker bei gelinder Wärme.

Der auf diese Weise dargestellte Traubenzucker muss, weil derselbe noch nicht völlig rein ist, abermals umkrystallisirt werden. Das Umkrystallisiren aus absolutem Aethylalkohol giebt nur eine sehr geringe Ausbeute; Soxhlet hat aber im Methylalkohol ein ausgezeichnetes Lösungsmittel gefunden, mittelst welchem sich auch reiner und gut krystallisirter wasserfreier Traubenzucker darstellen lässt.

Reinsten Methylalkohol des Handels mischt man behuf weiterer Reinigung mit $^1/_5$ seines Gewichts Wasser, schüttelt gut durch und destillirt aus dem Wasserbade ab, benutzt aber nur die zuerst übergehenden $^4/_5$ des Destillats, welches in der Regel ein specifisches Gewicht von 0,810 bei 20° hat. Man kocht den wie oben dargestellten pulverigen Traubenzucker etwa 5 bis 10 Minuten lang mit Methylalkohol von angegebenem specifischen Gewicht, filtrirt und kühlt die Lösung rasch ab; diese trübt sich beim Erkalten durch Bildung von Krystallnadeln sofort, ohne dass sich Traubenzucker als Syrup abscheidet. Schüttelt man die Lösung von Zeit zu Zeit, so nimmt die Krystallbildung rasch zu und nach 24 Stunden ist die Hauptmenge auskrystallisirt.

Um schön krystallisirte Krusten zu bekommen, muss man nach Soxhlet den Methylalkohol, welchen man durch Wasserzusatz (etwa $^1/_{20}$ Vol.) auf das specifische Gewicht 0,825 (bei 20°) gebracht hat, mit überschüssig angewandtem Traubenzucker etwa 10 bis 15 Minuten lang kochen, filtriren und die Lösung sechs Wochen der Ruhe überlassen.

Löst man krystallwasserhaltigen Traubenzucker in Methylalkohol, so krystallisirt ebenfalls nur wasserfreier Traubenzucker aus, während es Soxhlet nicht gelingen wollte, unreinen Traubenzucker des Handels durch Methylalkohol zur Krystallisation zu bringen, obschon sich derselbe in jedem Verhältnisse in kochendem Methylalkohol löste.

Soxhlet fand nun für reinen Traubenzucker folgendes Reductionsverhältniss: 0,5 g in 1 procentiger Lösung entsprechen 105,2 ccm der unverdünnten Fehling'schen Lösung; 0,5 g in 1 procentiger Lösung entsprechen 101,1 ccm der mit 4 Vol. Wasser versetzten Lösung; demnach ist das Reductionsverhältniss = 1 : 10,50 bis 1 : 10,11. Verdünnung der Kupfer- und der Zuckerlösung erniedrigt, Kupferüberschuss erhöht das Reductionsvermögen.

Titerstellung. Man stellt jetzt das Reductionsvermögen der reinen Traubenzuckerlösung zu der bereiteten Fehling'schen Lösung fest. 50 ccm der Fehling'schen Lösung (resp. gleiche Volumina, also 25 ccm

Kupfer- und 25 ccm Seignettesalzlösung, wenn beide Lösungen zu 500 ccm angefüllt sind; siehe oben) werden ohne jede weitere Verdünnung — oder nach Zusatz von einem oder mehreren Raumtheilen Wasser — in einer tiefen Henkelschale zum Kochen erhitzt. Zu dieser heissen Lösung lässt man aus einer Pipette 50 ccm einer einprocentigen Traubenzuckerlösung (1 g in 100 ccm), welche vorher bereitet ist, unter Umrühren fliessen, kocht zwei Minuten lang und giesst die gesammte Flüssigkeit durch ein grosses Faltenfilter. Ein grösserer Antheil des Filtrats wird mit Essigsäure übersättigt und mit Ferrocyankalium auf Kupfer geprüft [1]). Enthält das Filtrat Kupfer, so ist ein neuer Versuch mit weniger Kupferflüssigkeit und derselben Menge Zucker anzustellen; mit diesen Einzelversuchen ist so lange fortzufahren, bis zwei von einander um 0,1 ccm abweichende Mengen Kupferlösung gefunden worden sind, von denen die eine noch kupferhaltiges, die andere ein kupferfreies Filtrat ergeben. Das Mittel kann dann als diejenige Menge Kupferlösung, welche gerade zur Zersetzung der Zuckermenge hinreicht, angenommen werden. Hätte man z. B. in 50 ccm 1procentiger Zuckerlösung bei Anwendung von 50,4 ccm Kupfer- und 50,4 ccm Seignettesalz-Natriumhydroxydlösung ein kupferfreies, bei 50,5 ccm Kupferlösung ein kupferhaltiges Filtrat erhalten, so wäre das Mittel 50,45 ccm gewesen, d. h. 50 ccm der einprocentigen Zuckerlösung hätten 100,9 Fehling'sche Lösung zersetzt. Man kann die Versuche dadurch controliren, dass man umgekehrt verfährt, indem man die Fehling'sche Lösung — 100 ccm — mit wechselnden Zuckermengen behandelt und das Filtrat mit Ferrocyankalium prüft.

Auf diese Weise kann man nun auch das Reductionsverhältniss in $^1/_2$ procentiger Zuckerlösung der Fehling'schen Lösung gegenüber feststellen; ebenso dasjenige der mit 1, 2, 3 oder 4 Vol. Wasser verdünnten Fehling'schen Lösung.

Wir bemerken nochmals, dass das Reductionsverhältniss kein constantes, sondern ein je nach Concentration und nach Menge des Reagens sowie der Zuckerlösung veränderliches ist; der Titer ist rein empirisch und gilt nur unter den beim Versuch obwaltenden Umständen.

Ausführung der Bestimmung. Maassanalytische Methode. Soll in einer Traubenzuckersorte der Gehalt ermittelt werden, so hat man unter den Bedingungen zu operiren, unter welchen der rein empirische Titer festgestellt ist. Man wird sich also zunächst eine Lösung des Traubenzuckers darstellen und in dieser Lösung durch einen Vorversuch mit Fehling'scher Lösung — Zersetzung erkennbar durch Verschwinden der blauen Farbe — den Gehalt an reinem wasserfreien Traubenzucker ermitteln. Nachdem dies geschehen, stellt man sich eine einproc. Zuckerlösung dar, von welcher man zu 50 ccm Fehling'scher Lösung verschie-

[1]) Für den Nachweis von Kupfer im Filtrat ist die Reaction von Ferrocyankalium die sicherste und empfindlichste, da 0,2 ccm Fehling'sche Lösung mit 400 ccm Wasser verdünnt sich noch scharf erkennen lassen.

dene Mengen zusetzt, zwei Minuten aufkocht und das Filtrat mit Ferrocyankalium prüft. Das Mittel zwischen zwei Versuchen, von denen das eine der Filtrate keine, das andere noch Kupferreaction gegeben haben, ist das richtige Resultat. Die Fehling'sche Lösung wird unverdünnt oder mit 1, 2, 3 etc. Vol. Wasser verdünnt angewandt, je nachdem bei der Titerstellung verfahren ist.

Da bei gefärbten Flüssigkeiten die Kupferprobe mit Ferrocyankalium schwieriger sich ausführen lässt, die Schwefelwasserstoffreaction aber noch schlechtere Resultate giebt, so verfährt Soxhlet auf folgende Weise:

Das Filtrat kocht man etwa eine Minute im Becherglase mit wenigen Tropfen der Zuckerlösung und lässt 3 bis 4 Minuten ruhig stehen. Hierauf giesst man die Flüssigkeit aus dem Becherglase und wäscht den Boden des letzteren mit einem Stück weissen Filtrirpapiers aus, welches man um einen Glasstab gewickelt hat. War noch Kupfer in Lösung, so ist dasselbe durch Kochen mit der Zuckerlösung als Kupferoxydul ausgeschieden und färbt, da es sich während des Stehens zu Boden gesenkt hat, das Wischpapier roth. Grössere Mengen lassen sich schon durch den rothen Beleg an Glaswand und Boden mit Leichtigkeit und Sicherheit erkennen.

Das Titriren mit Fehling'scher Lösung auf die beschriebene Art ausgeführt, giebt sehr genaue Resultate; nach Soxhlet sollen die gefundenen Werthe um nicht mehr als $\pm$ 0,2 Proc. von den berechneten abweichen.

Gewichtsanalytische Methode. Diese ist von verschiedenen Forschern eingehend studirt worden. Nach neueren Arbeiten Soxhlet's[1]) sind aber die sämmtlichen früheren Verfahrungsweisen mit mehr oder weniger grossen Fehlern behaftet.

Nach den früheren Versuchen wurde, nachdem das Gemisch von Zucker und Fehling'scher Lösung zwei Minuten lang aufgekocht war, mittelst Saugvorrichtung durch ein Doppelfilter rasch filtrirt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde sammt Filter bis zur Veraschung des letzteren im Rose'schen Tiegel geglüht und im Wasserstoffstrome bei Gebläsehitze reducirt, das abgeschiedene Kupfer wurde als solches gewogen. Die Methode ist jedoch insofern ungenau, als überschüssig angewandte Fehling'sche Lösung durch Auswaschen nicht vollständig aus dem Filter entfernt werden kann; das Resultat wird deshalb zu hoch ausfallen und einer Correction bedürfen. Nach Märcker sind vom gewogenen Kupfer abzuziehen bei Anwendung von 10 bis 40 ccm der Fehling'schen Lösung 0,4 bis 1,4 mg; nach Soxhlet bei 200 bis 400 ccm 20 mg; während Holdefleiss räth, als Correctur 5 mg einschliesslich der Filterasche zu kürzen.

Man vermeidet diese Ungenauigkeit gänzlich, wenn man nach Soxhlet's Methode anstatt über Papier über Asbest filtrirt und im

[1]) Journal für praktische Chemie 1880, Heft 7 und 8.

Asbestrohr reducirt. Soxhlet benutzt zu diesen Versuchen ein kleines gerades Chlorcalciumrohr (etwa 120 mm lang, 13 mm weit), dessen Kugel mit möglichst quer gelegten, nicht zu weichen Asbestfasern zur Hälfte beschickt ist. Man wäscht den Asbest mit heissem Wasser aus, trocknet und wägt die Röhre, verbindet dieselbe dann mit einer Absaugeflasche oder einer Filtrirpumpe und bringt die Flüssigkeit nebst Niederschlag durch einen aufgesetzten Trichter darauf, wäscht den Niederschlag anfangs mit heissem Wasser, dann zwei Mal mit absolutem Alkohol, und endlich zwei Mal mit Aether aus. Den Aether verjagt man durch einen Luftstrom und verbindet nun die obere weite Oeffnung des Filterrohres vermittelst Kork und Glasrohr mit einem Wasserstoffentwickelungsapparat, spannt das Asbestrohr nach abwärts geneigt ein und erhitzt die Kugel mit dem Kupferoxydul durch eine kleine Flamme, deren Spitze sich 5 cm unter derselben befindet. Die Reduction ist in 2 bis 3 Minuten beendigt. Man lässt das Asbestrohr im Wasserstoffstrome erkalten, saugt Luft durch dasselbe und wägt. (Das Rohr kann mehrere Male benutzt werden, wenn man das metallische Kupfer durch Lösen in Salpetersäure entfernt.) — Holdefleiss[1]) hat vorgeschlagen, das Kupfer in Form von Kupferoxyd zu wägen; nach ihm sollte das Kupferoxydul sammt der Filterasche im Tiegel mit Salpetersäure durchtränkt und das gebildete Kupfernitrat langsam und vorsichtig zersetzt werden. Soxhlet behauptet, auf diese Weise seien keine genauen Resultate zu erzielen, da das sich bildende basische Kupfernitrat bei 250° C. sublimire, eine bislang nicht beobachtete Erscheinung. Da die gewichtsanalytische Bestimmung des Traubenzuckers mit Fehling'scher Lösung höhere Resultate als die maassanalytische giebt, wegen des grösseren Reductionsverhältnisses bei Kupferüberschuss, so müssen alle Versuche genau unter denselben Bedingungen ausgeführt werden. Märcker, Behrend und Morgen[2]) und später Allihn[3]) haben bei Ausführung der gewichtsanalytischen Methode diesem Umstande Rechnung getragen. Man verwende daher stets eine gleiche Menge Fehling'sche Lösung, verdünne dieselbe stets mit einem bestimmten Volumen Wasser, koche auf, setze zur lebhaft kochenden Flüssigkeit gleiche Mengen Zuckerlösung, welche nicht mehr als 1 Proc. Zucker enthalten darf, hinzu, koche zwei Minuten lang und filtrire, wie oben beschrieben. (Man verwende z. B. 60 ccm Fehling'sche Lösung, 30 ccm Seignettesalz und 30 ccm Kupferlösung, 60 ccm Wasser und 25 ccm Zuckerlösung.) Lässt man nun verschiedene Zuckermengen auf eine immer gleich bleibende Menge Fehling'scher Lösung einwirken, trägt dann die Werthe für die angewandten Zuckermengen in ein Coordinatensystem ein, so erhält man eine Curve,

---

[1]) Holdefleiss: Landwirthschaftliche Jahrbücher 1877, Suppl.-Heft.
[2]) Chemisches Centrallblatt 1878, 584.
[3]) Scheibler's Neue Zeitschrift f. Rübenzuckerindustrie III, 230.

durch welche das Reductionsverhältniss graphisch dargestellt wird. Der Lauf der Curve wird nach der allgemeinen Gleichung

$$y = a + bx + cx^2,$$

aus welcher die Constanten a, b und c berechnet werden können, bestimmt.

Märcker, Behrend und Morgen bestimmten so direct drei, Allihn elf Punkte der Curve. Man kann nun leicht eine Reihe von Zahlen (und durch Interpolation die entsprechenden Zwischenglieder) berechnen, welche den Werthen entsprechen, wie sie in den gewogenen Kupfermengen bei der Analyse ermittelt werden. Märcker trug die gefundenen Werthe in Millimeterpapier ein, verband dieselben durch Linien und las das Resultat der Analyse direct von der so construirten Curve ab; Allihn hat eine umfangreiche, unten mitgetheilte Tabelle berechnet (für alle y-Werthe zwischen 10 bis 463 mg Kupfer die zugehörigen x Werthe), welche gestattet, für die gefundenen Kupfermengen die entsprechenden Traubenzuckermengen direct abzulesen.

Allihn's Tabelle.

Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg
10	6,1	29	15,5	48	24,9
11	6,6	30	16,0	49	25,4
12	7,1	31	16,5	50	25,9
13	7,6	32	17,0	51	26,4
14	8,1	33	17,5	52	26,9
15	8,6	34	18,0	53	27,4
16	9,0	35	18,5	54	27,9
17	9,5	36	18,9	55	28,4
18	10,0	37	19,4	56	28,8
19	10,5	38	19,9	57	29,3
20	11,0	39	20,4	58	29,8
21	11,5	40	20,9	59	30,3
22	12,0	41	21,4	60	30,8
23	12,5	42	21,9	61	31,3
24	13,0	43	22,4	62	31,8
25	13,5	44	22,9	63	32,3
26	14,0	45	23,4	64	32,8
27	14,5	46	23,9	65	33,3
28	15,0	47	24,4	66	33,8

Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg
67	34,3	103	52,4	139	70,8
68	34,8	104	52,9	140	71,3
69	35,3	105	53,5	141	71,8
70	35,8	106	54,0	142	72,3
71	36,3	107	54,5	143	72,9
72	36,8	108	55,0	144	73,4
73	37,3	109	55,5	145	73,9
74	37,8	110	56,0	146	74,4
75	38,3	111	56,5	147	74,9
76	38,8	112	57,0	148	75,5
77	39,3	113	57,5	149	76,0
78	39,8	114	58,0	150	76,5
79	40,3	115	58,6	151	77,0
80	40,8	116	59,1	152	77,5
81	41,3	117	59,6	153	78,1
82	41,8	118	60,1	154	78,6
83	42,3	119	60,6	155	79,1
84	42,8	120	61,1	156	79,6
85	43,4	121	61,6	157	80,1
86	43,9	122	62,1	158	80,7
87	44,4	123	62,6	159	81,2
88	44,9	124	63,1	160	81,7
89	45,4	125	63,7	161	82,2
90	45,9	126	64,2	162	82,7
91	46,4	127	64,7	163	83,3
92	46,9	128	65,2	164	83,8
93	47,4	129	65,7	165	84,4
94	47,9	130	66,2	166	84,8
95	48,4	131	66,7	167	85,3
96	48,9	132	67,2	168	85,9
97	49,4	133	67,7	169	86,3
98	49,9	134	68,2	170	86,9
99	50,4	135	68,8	171	87,4
100	50,9	136	69,3	172	87,9
101	51,4	137	69,8	173	88,5
102	51,9	138	70,3	174	89,0

Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg
175	89,5	211	108,4	247	127,6
176	90,0	212	109,0	248	128,1
177	90,5	213	109,5	249	128,7
178	91,1	214	110,0	250	129,2
179	91,6	215	110,6	251	129,7
180	92,1	216	111,1	252	130,3
181	92,6	217	111,6	253	130,8
182	93,1	218	112,1	254	131,4
183	93,7	219	112,7	255	131,9
184	94,2	220	113,2	256	132,4
185	94,7	221	113,7	257	133,0
186	95,2	222	114,3	258	133,5
187	95,7	223	114,8	259	134,1
188	96,3	224	115,3	260	134,6
189	96,8	225	115,9	261	135,1
190	97,3	226	116,4	262	135,7
191	97,8	227	116,9	263	136,2
192	98,4	228	117,4	264	136,8
193	98,9	229	118,0	265	137,3
194	99,4	230	118,5	266	137,8
195	100,0	231	119,0	267	138,4
196	100,5	232	119,6	268	138,9
197	101,0	233	120,1	269	139,5
198	101,5	234	120,7	270	140,0
199	102,0	235	121,2	271	140,6
200	102,6	236	121,7	272	141,1
201	103,1	237	122,3	273	141,7
202	103,7	238	122,8	274	142,2
203	104,2	239	123,4	275	142,8
204	104,7	240	123,9	276	143,3
205	105,3	241	124,4	277	143,9
206	105,8	242	125,0	278	144,4
207	106,3	243	125,5	279	145,0
208	106,8	244	126,0	280	145,5
209	107,4	245	126,6	281	146,1
210	107,9	246	127,1	282	146,6

Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg
283	147,2	319	167,0	355	187,2
284	147,7	320	167,5	356	187,7
285	148,3	321	168,1	357	188,3
286	148,8	322	168,6	358	188,9
287	149,4	323	169,2	359	189,4
288	149,9	324	169,7	360	190,0
289	150,5	325	170,3	361	190,0
290	151,0	326	170,9	362	191,1
291	151,6	327	171,4	363	191,7
292	152,1	328	172,0	364	192,3
293	152,7	329	172,5	365	192,9
294	153,2	330	173,1	366	193,4
295	153,8	331	173,7	367	194,0
296	154,3	332	174,2	368	194,6
297	154,9	333	174,8	369	195,1
298	155,4	334	175,3	370	195,7
299	156,0	335	175,9	371	196,3
300	156,5	336	176,5	372	196,8
301	157,1	337	177,0	373	197,4
302	157,6	338	177,6	374	198,0
303	158,2	339	178,1	375	198,6
304	158,7	340	178,7	376	199,1
305	159,3	341	179,3	377	199,7
306	159,8	342	179,8	378	200,3
307	160,4	343	180,4	379	200,8
308	160,9	344	180,9	380	201,4
309	161,5	345	181,5	381	202,0
310	162,0	346	182,1	382	202,5
311	162,6	347	182,6	383	203,1
312	163,1	348	183,2	384	203,7
313	163,7	349	183,7	385	204,3
314	164,2	350	184,3	386	204,8
315	164,8	351	184,9	387	205,4
316	165,3	352	185,4	388	206,0
317	165,9	353	186,0	389	206,5
318	166,4	354	186,6	390	207,1

Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg
391	207,7	416	222,2	440	236,3
392	208,3	417	222,8	441	236,9
393	208,8	418	223,3	442	237,5
394	209,4	419	223,9	443	238,1
395	210,0	420	224,5	444	238,7
396	210,6	421	225,1	445	239,3
397	211,2	422	225,7	446	239,8
398	211,7	423	226,3	447	240,4
399	212,3	424	226,9	448	241,0
400	212,9	425	227,5	449	241,6
401	213,5	426	228,0	450	242,2
402	214,1	427	228,6	451	242,8
403	214,6	428	229,2	452	243,4
404	215,2	429	229,8	453	244,0
405	215,8	430	230,4	454	244,6
406	216,4	431	231,0	455	245,2
407	217,0	432	231,6	456	245,7
408	217,5	433	232,2	457	246,3
409	218,1	434	232,8	458	246,9
410	218,7	435	233,4	459	247,5
411	219,3	436	233,9	460	248,1
412	219,9	437	234,5	461	248,7
413	220,4	438	235,1	462	249,3
414	221,0	439	235,7	463	249,9
415	221,6				

Wir wollen nochmals erwähnen, dass die Traubenzuckersorten des Handels in ihrer Zusammensetzung sehr verschieden sind, und dass, wenn die Bestimmung mit der Fehling'schen Lösung ausgeführt wird, die Resultate um so höher ausfallen, je unreiner die betreffenden Sorten sind. Fast alle Traubenzucker enthalten, wie bereits oben erwähnt ist, je nach der Darstellung, namentlich wenn die Invertirung des Stärkemehls mit ungenügenden Mengen oder sehr verdünnten Säuren vorgenommen wurde, mehr oder weniger Maltose. Da diese zwischen Dextrin und Dextrose stehende Zuckerart die Fehling'sche Lösung ebenfalls reducirt, so wird sie in Folge dessen als Traubenzucker be-

rechnet, wenngleich ihr Reductionsvermögen nur $^2/_3$ von dem der Dextrose beträgt (nach Märcker reduciren 100 Thle. trockne Maltose 147 Thle., 100 Thle. Dextrose dagegen 220,5 Thle. Kupferoxyd). Zuverlässige Trennungsmethoden von Maltose und Dextrose sind bislang noch nicht bekannt. In Betreff der neuesten Untersuchungen von Soxhlet über das Reductionsvermögen der Maltose müssen wir uns bescheiden, auf die Originalabhandlung (Journal f. prakt. Chemie 1880, Heft 7 und 8) hingewiesen zu haben.

Das Dextrin, welches zuweilen in nicht unerheblicher Menge im Traubenzucker sich findet, ist bei kurzer Einwirkung ohne wesentlichen Einfluss auf die Fehling'sche Lösung, so dass dasselbe als nicht direct reductionsfähig anzusprechen ist. Durch längeres Kochen mit der betreffenden Lösung erscheint jedoch das Dextrin, wahrscheinlich durch Umwandlung in Dextrose, reductionsfähig zu werden.

Abänderungen der Fehling'schen Methode. Vielfach sind Methoden vorgeschlagen, das Kupferoxydul nicht durch Salpetersäure in Oxyd überzuführen, oder als Metall zu wägen, sondern nach dem Vorschlage von Schwarz[1]) und von Mohr[2]) das Oxydul mit Eisenoxydsulfat zu oxydiren und das hierbei entstehende Eisenoxydulsulfat mit Chamäleon zu titriren. 100 Traubenzucker entsprechen 198,2 Kupferoxydul oder 155,5 Eisen. Perrot[3]) schlug vor, das Oxydul in Salpetersäure zu lösen und mit Cyankalium zu tritiren; allein Ulbricht[4]) macht darauf aufmerksam, dass nach dieser Methode übereinstimmende Resultate nur dann zu erhalten sind, wenn mit gleichen Mengen Salpetersäure, bei gleicher Endverdünnung und mit gleich concentrirter Cyankaliumlösung gearbeitet wird. Nach Jean[5]) soll das Kupferoxydul in Salzsäure gelöst, die Lösung stark alkalisch gemacht und in eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat gegossen werden; 1 Thl. Silber soll 0,2 Thln. Dextrose entsprechen. Verfährt man nach irgend einer dieser Methoden, so darf von der oben beschriebenen Auswaschung mit heissem Wasser und dem heissen Filtriren nicht abgewichen werden, da das ausgeschiedene Kupferoxydul durch Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs sich allmälig als Oxyd bezw. Hydroxydsalz löst. Weil[6]) hat in Vorschlag gebracht, statt des reducirten Kupferoxyduls das nicht reducirte Kupferoxyd der Fehling'schen Lösung durch Titration mit Zinnchlorür zu bestimmen. Allein alle diese Methoden sind nach Soxhlet's Untersuchungen hinfällig, indem dieselben falsche Resultate geben müssen, da sämmtlichen die Annahme zu Grunde liegt, dass 1 Thl. Traubenzucker 10 Thle. Kupferoxydul reducirt und dass dieses Verhältniss ein ganz constantes, unabhängig von Menge und Verdünnung des Reagens, ist.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 84, 84. — [2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 12. 296. — [3]) Berichte der chem. Gesellsch. 9, 19. — [4]) Ebendaselbst 10, 128. [5]) Compt. rend. 73, 1397. — [6]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 11, 284.

Vielfach ist auch versucht, die Fehling'sche Lösung wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit durch eine andere Zusammenstellung von Reagentien zu ersetzen, allein mit wenig Glück. So wandte Löwe[1]) statt der Weinsäure in Fehling's Lösung das Glycerin an; Soldaini[2]) nahm eine Lösung von 15 g gefälltem Kupfercarbonat und 416 g Monokaliumcarbonat in 1400 ccm Wasser; Pellet[3]) nimmt 68,7 g Kupfersulfat, 200 g Seignettesalz, 100 g trockne Soda und 6,87 g Salmiak zu 1000 ccm gelöst. Der Titer der letzteren Lösung schwankt je nach Concentration zwischen 10 ccm = 0,0526 und 0,0561 Dextrose; P. räth auch, bei farblosen Lösungen das gefällte Kupferoxydul nicht zu filtriren, sondern dasselbe durch Zusatz von kochender Salzsäure zu lösen und den Kupferüberschuss der blauen Lösung durch Titration mit Zinnchlorür zu bestimmen. — Von anderen Methoden, welche als Reagens nicht eine Kupferverbindung zur Grundlage haben, seien kurz erwähnt: die Ferricyankalium-Methode. Dieselbe wurde von Gentele[4]) beschrieben und von Stahlschmidt[5]) modificirt, sie beruht auf der Reduction einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium (10,980 g sind äquivalent 1 g Dextrose). Nach Angaben mehrerer Analytiker fallen die Resultate nicht genau aus, da die Endreaction, das Eintreten einer bleibenden grüngelben Farbe, nicht scharf zu beobachten ist (Stammer). Knapp[6]) hat sich als Probeflüssigkeit einer Quecksilberlösung (10 g Cyanquecksilber, 100 ccm Natronlauge von 1,145 specifischem Gewicht zu 1 l aufgefüllt) bedient und als Indicator für die Ausfällung sämmtlichen Quecksilbers Schwefelammonium angewandt. Pillitz[7]) erhielt nach dieser Methode sehr genaue Resultate; neuerdings haben jedoch Sachsse und Brumme[8]) die Ungenauigkeit der Endreaction nachgewiesen, dadurch dass sie sich einer alkalischen Zinnsalzlösung als Indicator bedienten. Dieselben haben eine neue Probeflüssigkeit vorgeschlagen (18 g Jodquecksilber, 25 g Jodkalium mit Wasser zu 1 l aufgefüllt; 40 ccm dieser Lösung entsprechen 0,134 g Dextrose). Als Indicator dient die oben erwähnte alkalische Zinnoxydullösung (hergestellt durch Uebersättigen der Lösung des käuflichen Zinnsalzes mit Natronlauge). Die Ausführung des Versuches geschieht wie bei der Fehling'schen Titrationsmethode. Der Endpunkt (durch Tüpfelung ermittelt) ist daran zu erkennen, dass bei vollständiger Ausfällung des Quecksilbers beide Tropfen farblos erscheinen. Diese Methode soll genaue Resultate liefern; auch Soxhlet, welcher die Quecksilberlösungen geprüft hat, fand Sachsse's Angaben richtig, sobald der Zucker auf einmal zugesetzt wird; bei langsamem Zusatz, sowie beim Eintröpfeln von Zuckerlösungen aus der Bürette, ist das Reductionsverhältniss ein anderes. (Siehe hierüber ausführlich

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 20. — [2]) Berichte der chem. Gesellsch. 9, 1126. — [3]) Journal des fabric. de sucre 19, 12. — [4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 453. — [5]) Berichte der chem. Gesellsch. I, 141. — [6]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 395. — [7]) Ebendaselbst 10, 456. [8]) Ebendaselbst 1877.

in Soxhlet's Abhandlung, Journal für praktische Chemie 1880, Nr. 7 und 8.) In jüngster Zeit hat auch Hager eine Quecksilbermethode angegeben, welche nach Ausweis der Beleganalysen genau ist. 30 g rothes Quecksilberoxyd werden mit 30 g Quecksilberacetat verrieben und mit 25 g concentrirter Essigsäure im Kolben übergossen; hierauf wird nach Zusatz von 50 g Kochsalz zu 1 l aufgefüllt. Auf 1 g erwarteter Dextrose sind 200 ccm dieser Lösung zuzusetzen; zweistündiges Kochen im Wasserbade ist erforderlich. Der Niederschlag von Quecksilberchlorür wird mit Salzsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschen, im Wasserbade getrocknet und gewogen. Das Gewicht desselben ergiebt nach Division mit 5,88 das Gewicht der Dextrose.

---

4) Rübenzucker.

Allgemeines. Uebersicht. Bei der Fabrikation des Zuckers unterliegen der Rohstoff und der Betrieb einer regelmässigen sehr ausgedehnten Beaufsichtigung und Ueberwachung. Auch das Erzeugniss, der Zucker, ist stets Gegenstand der Untersuchung; ebenso werden die Abfälle regelmässig, um einen Anhalt für den Betrieb zu haben, untersucht. Die Nebenabfälle, als erschöpfte Knochenkohle und Knochenkohlenschlamm, sind Handelsproducte, welche nach Gehalt bewerthet werden.

Rohstoff. *Rüben.* Als einziger Rohstoff für die Zuckergewinnung dient in Deutschland die Rübe. (Für Zwecke der Raffination ist das Erzeugniss der Rohzuckerfabriken Rohstoff.) Die Zuckerrübe wird hauptsächlich auf ihren Gehalt an Zucker untersucht; nöthig ist hierzu, den Saftgehalt derselben (Saftbestimmungsmethoden) und den Markgehalt (Markbestimmungen) zu wissen. Es ist meist erforderlich, den Saft einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen, um die neben Zucker im Safte löslichen Stoffe zu erfahren (Gesammtnichtzucker), sowie letztere noch näher zu ermitteln (Aschenbestandtheile, sogenannter organischer Nichtzucker).

Hülfsrohstoff. Als solche kommen in Frage: Kalk, Knochenkohle, Salzsäure, Schwefelsäure, Soda etc. Salzsäure, Schwefelsäure, Soda etc. werden auf ihren Handelswerth, sowie auf einen etwaigen Gehalt für die Industrie besonders schädlicher Substanzen geprüft. Der Kalk, Kalkstein, wird auf Calciumcarbonat, Calciumsulfat, sowie einige andere

Bestandtheile untersucht. Die Knochenkohle ist häufig Gegenstand der Prüfung beim Einkauf und beim Betrieb; man bestimmt den Gehalt an Kohlenstoff, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, das specifische Gewicht und Entfärbungsvermögen. Der Aetzkalk (oder die Kalkmilch) wird auf Gehalt an wirksamem Calciumoxyd untersucht.

Betrieb. *Saftgewinnung.* Hier findet eine Untersuchung im ausgedehnten Maasse statt. Die Prüfung des Saftes ist dieselbe wie beim Rohstoff (siehe unten); nur ist die letztere eingehender, um etwaige Anhaltspunkte für die Weiterverarbeitung zu gewinnen.

Innerhalb der Controle der Saftgewinnung findet auch eine Prüfung der Abfallstoffe (Schnitzel u. s. w.) statt, welche sich auf Zucker- und Trockensubstanzbestimmung stets, seltener auf Feststellung einiger für die Landwirthschaft werthvoller Nährstoffe erstreckt; die Daten dieser Untersuchung sind zur Feststellung des gewonnenen Zuckersaftes (Saftausbeute) unentbehrlich. Der gewonnene Saft — Fabrikationssaft — wird weiter untersucht auf Zucker, Nichtzucker etc.

Scheidung und Saturation. Die Untersuchungen, nach welchen der Betrieb dieser Station geregelt wird, erstrecken sich auf den Kalk, das Saturationsgas, den Scheideschlamm und die Säfte. Kalk siehe bei „Hülfsrohstoff". Das Saturationsgas wird qualitativ auf schädliche Beimengungen von schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, und quantitativ auf seinen Gehalt an Kohlendioxyd, welcher zwischen 12 bis 24 Proc. schwankt, geprüft. Beim Scheideschlamm handelt es sich zunächst um die Feststellung des Zuckergehaltes; der Scheideschlamm wird behufs weiterer Zuckergewinnung noch verschiedentlich behandelt; es kommt, um die wirkliche Zuckermenge zu ermitteln, welche als solche im Schlamm die Fabrik verlässt, nur derjenige Schlamm in Frage, welcher als Endabfallproduct zu betrachten ist. Wasser- und Zuckerbestimmung werden in diesem häufig ausgeführt, seltener bestimmt man die für die Landwirthschaft Interesse habenden Stoffe (Stickstoff, Phosphorsäure, Calciumcarbonat etc.). Die Untersuchung der Scheidesäfte, welche wiederholt vorzunehmen ist, erstreckt sich auf Trockensubstanz, Zucker, Nichtzucker und Alkalinität; die letztere wird schlechthin als von einem Gehalt an Calciumoxyd herrührend aufgefasst und berechnet; sie soll 0,2 Proc. nicht übersteigen und nicht unter 0,05 Proc. sein.

Filtration und Verdampfung. Die Säfte, sowohl „Dick"- als „Dünnsaft", werden auf Alkalinität (die des Dünnsafts schwankt zwischen 0,03 bis 0,08 Proc., die des Dicksaftes zwischen 0,05 bis 0,2 Proc.) untersucht. Weiter prüft man ihre sog. Qualitätsverbesserung (Trockensubstanz, Zucker, Nichtzucker etc.), ebenso die Farbe, um hiernach die Leistung der Knochenkohle zu bemessen. Die Brüdenwasser der

Verdampfapparate, ebenso die Fallwasser, müssen häufig auf Zucker untersucht werden, um etwaige Undichtigkeiten der Apparate, sowie fehlerhaftes Kochen zu verhüten. Da die Filter (resp. die Knochenkohle) durch Wasser abgesüsst werden und der Grad der Absüssung in den verschiedenen Fabriken verschieden ist, so findet häufig eine Untersuchung dieser „Absüsser" auf ihren Zuckergehalt statt; in Rohzuckerfabriken besitzen die Absüsser vielfach einen Zuckergehalt von 0,3 bis 0,5 Proc.; auch die Knochenkohle muss auf ihren Zuckergehalt geprüft werden.

Wiederbelebung der Knochenkohle. Die regenerirte Knochenkohle darf an Calciumcarbonat nicht mehr als 13 Proc. enthalten; in den meisten Fabriken steigt der Gehalt hieran nicht über 10 und fällt nicht unter 6 Proc.; der Gehalt an Calciumsulfat soll 0,5 Proc. nicht übersteigen; die Kohle darf keine organischen Stoffe, sowie kein Calciumsulfid enthalten. Die Untersuchung beschränkt sich deshalb auf die Ermittelung des Gehaltes an diesen Substanzen.

Verkochen des Dicksaftes und *Verarbeitung der Füllmasse.* Der Dicksaft wird bekanntlich bis zur Füllmasse verdampft. Letztere wird auf Zucker, Wasser, Nichtzucker, Asche, Quotient etc. untersucht. Die Füllmasse wird in Product und Syrup getrennt; diese werden auf weitere Producte (II, III) verarbeitet. Die Untersuchung der Syrupe geschieht wie die der Füllmasse; auch bei der Melasse (der Syrup, welcher keine weitere Krystallisation liefert, oder welcher als Endproduct die Fabrik verlässt) beschränkt sich die Untersuchung auf die Ermittelung der bei der Füllmasse genannten Stoffe. — Untersuchung der Producte siehe bei „Erzeugniss".

Verarbeitung der Melasse. Osmose. Die beim Osmoseverfahren angewandte Melasse, sowie die entsprechenden Zwischenproducte, Säfte, Füllmassen, werden wie die gewöhnlichen Fabrikationsproducte untersucht. Ermittelung des Zucker-, Nichtzucker- und Aschengehaltes, sowie die Ermittelung der Trockensubstanz ist geboten. Das Abfallproduct, das Osmosewasser, wird auf Zucker, Trockensubstanz u. s. w. untersucht. Die fertigen Producte siehe unter „Erzeugniss".

Elution. Bei diesem Verfahren (Scheibler-Seyfferth, Manoury, Weinrich etc.) unterliegt der Untersuchung der Aetzkalk (siehe unter „Hülfsrohstoff") und die unlösliche Zucker-Kalk-Verbindung (Calciumsaccharat). Letztere wird auf Zucker, Nichtzucker und Reinheit untersucht; nebenbei sind viel einzelne Bestandtheile des Nichtzuckers, welche Interesse bieten (Kalium- und Calciumverbindungen etc.) festzustellen. Die Abfalllauge wird auf Zuckergehalt und Reinheit untersucht; Bestimmung der Asche und Ermittelung des Gehaltes an Kaliumsalzen hierin ist geboten.

Erzeugniss. *Uebersicht.* Von den verschiedenen Producten, welche als verkäufliche Handelswaare die Fabrik verlassen, unterscheidet man erste Producte und Nachproducte. Beide Sorten werden untersucht auf Zucker, Wasser und Nichtzucker, auch wird in letzterem der Aschengehalt festgestellt. — Für Zwecke der Raffinerie ist die Ermittelung des Rendements des Rohzuckers nach Scheibler von Wichtigkeit.

Da es sich bei den meisten der in der Zuckerindustrie in Betracht kommenden Stoffen in erster Linie um die analytische Bestimmung des in ihnen enthaltenen Zuckers (Rohrzuckers, Saccharose) handelt, so seien hier vorweg, um Wiederholungen zu vermeiden, einige Bemerkungen gestattet über die allgemeinen Bestimmungsmethoden dieses Körpers. — Man fasst alle diese Methoden unter den Namen Saccharimetrie (saccharimetrische Methoden) zusammen. In der Industrie sind es wesentlich drei, nach welchen die Bestimmung des Rohrzuckers ausgeführt wird. Sie erfordern sämmtlich die Herstellung von Zuckerlösungen. Die in der Praxis am häufigsten angewandte Bestimmungsart basirt auf der Feststellung des specifischen Gewichts von Zuckerlösungen und geschieht mittelst Aräometer, man nennt sie deshalb die aräometrische oder specifische Gewichtsmethode. Das specifische Gewicht der Lösung wird um so grösser, je höher ihr Gehalt an Zucker steigt, und die Bestimmung desselben wird um so genauer werden, je reiner die Lösung ist; desto unrichtiger, je mehr die Lösung an fremden Stoffen enthält, welche auf das specifische Gewicht influiren. —

Die zweite Methode, die Polarisationsmethode, basirt auf der physikalischen Eigenschaft der Zuckerlösungen, dem polarisirten Lichtstrahle ausgesetzt, eine Drehung der Schwingungsebene dieses Lichtstrahles zu bewirken; aus dem grösseren oder kleineren Betrag dieser Ablenkung schliesst man auf den Zuckergehalt der Lösung. Die Ermittelung der Ablenkung (des Drehungswinkels) geschieht in besonders dazu construirten Apparaten (Polarisationsapparate, Saccharimeter). Die Polarisationsmethode ist die Rohrzuckerbestimmungsmethode *par excellence.* — Die dritte Methode ist die sogenannte Inversionsmethode; sie beruht auf der Ueberführung des Rohrzuckers durch Erwärmen mit verdünnten Säuren in Invertzucker. Letzterer besitzt die Eigenschaft, die alkalische Kupferlösung (Fehling'sche Lösung) in ähnlichem Verhältniss wie die Dextrose zu reduciren. Aus der Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls kann deshalb auf die vorhanden gewesene Zuckermenge geschlossen werden.

1) *Die specifische Gewichtsmethode.* Die Bestimmung des specifischen Gewichts kann auf verschiedene Weise geschehen. Man wägt ein geeignetes Gefäss, gefüllt mit der zu untersuchenden Zuckerlösung, darauf dasselbe Gefäss, gefüllt mit reinem destillirten Wasser. Aus

diesen Zahlenwerthen (Grammen) berechnet sich das specifische Gewicht der Zuckerlösung nach der Gleichung

$$\text{specif. Gew. der Zuckerlösung } (s) = \frac{\text{absolutes Gewicht derselben } (a)}{\text{absolutes Gewicht des Wassers } (v)}.$$

Man benutzt hierzu entweder ein Pyknometer oder, der Einfachheit halber, ein 100-ccm-Kölbchen, da 100 ccm destillirtes Wasser bei 17,5° C. 100 g wiegen; $s = \frac{a}{100}$. Hierbei ist nur zu beachten, dass das Kölbchen vor dem Einfüllen der Flüssigkeit absolut trocken sein und die Lösung eine Temperatur von 17,5° C. haben muss. Hat man eine nur geringe Flüssigkeitsmenge zur Verfügung, so kann man ein 50- oder 25-ccm-Kölbchen anwenden; selbstverständlich müssen die Kölbchen genau markirt sein und genau die angegebenen Cubikcentimeter fassen; das Resultat ist durch 50, eventuell durch 25 zu dividiren. — Zur Bestimmung des specifischen Gewichts — namentlich, wenn nur geringe Flüssigkeitsmengen zur Verfügung stehen — ist in der Industrie vielfach die sogenannte verbesserte Mohr'sche Wage in Anwendung, welche auf dem physikalischen Gesetze beruht, dass der Gewichtsverlust, welchen ein Körper beim Eintauchen in Flüssigkeiten erleidet, dem specifischen Gewicht derselben proportional ist. — Die bequemste und einfachste Art der Bestimmung ist jedoch die mit der Senkwage (Scalenaräometer) oder der Spindel. Wir setzen Gebrauch, Form, Einrichtung sowie Kenntniss des physikalischen Gesetzes, auf welchem die Senkwagen oder Aräometer beruhen, voraus. Die Spindel senkt man in die Flüssigkeit ein und liest dann an der Scala derselben (die jemalige Marke bildet das Flüssigkeitsniveau) das specifische Gewicht der betreffenden Flüssigkeit direct ab. Aus dem specifischen Gewicht lässt sich auf berechneten Tabellen der Zuckergehalt der betreffenden Lösung in Gewichtsprocenten ablesen. Um auch dieser Mühe überhoben zu sein, sind in der Zuckerindustrie Aräometer in Gebrauch, welche an Stelle der Zahlen für die specifischen Gewichte, die diesen entsprechenden Beträge an aufgelöstem Zucker in Gewichtsprocenten markirt haben. Solche Aräometer, welche gleich die Gewichtsprocente Zucker anzeigen, nennt man Saccharimeter; dieselben sind zuerst von Balling in die Industrie eingeführt und später von Brix aufs Neue berechnet und controlirt worden; in Folge dessen werden auch die am Saccharimeter abgelesenen Grade „Grade Balling“ (Bg) oder Brix (Bx) genannt.

In der Zuckerindustrie bedient man sich jedoch namentlich für schwere Flüssigkeiten leider noch eines anderen von Beaumé construirten Aräometers, welches über den Zuckergehalt einer Lösung gar keinen directen Aufschluss giebt; die Scala ist eine willkürliche und die Grade stehen in keinem einfachen Verhältnisse zu dem Zuckergehalt verschiedener Lösungen. Nur mit Hülfe von entsprechenden Tabellen können diese Aräometer benutzt werden.

Scheibler und Mategczek[1]) haben eine ausführliche Tabelle berechnet, welche eine genaue Vergleichung zwischen Gewichtsprocenten (Graden nach Balling oder Brix), dem specifischen Gewicht und den Angaben der Beaumé'schen Spindel ermöglicht. Die Tabelle ist später von Stammer[2]) für den praktischen Gebrauch gekürzt. Wir haben dieselbe nach Stammer[3]) noch weiter eingeschränkt, mit dem Bemerken, dass sich die zwischenliegenden Mittelwerthe leicht schätzen lassen; im Uebrigen verweisen wir auf die Originaltabellen.

Wir machen noch darauf aufmerksam, dass bei allen diesen Bestimmungen die Einhaltung der Beobachtungs-(Normal) temperatur nothwendig ist; zu diesem Zwecke ist innerhalb der Spindel ein Thermometer angebracht, welches die Temperatur der betreffenden Flüssigkeit leicht erkennen lässt. Die zu prüfende Flüssigkeit muss entweder durch Abkühlung oder durch Erwärmung auf diese Normaltemperatur von 17,5° C. (= 14° R.) gebracht werden, ehe man die Ablesung vornimmt. Nöthig ist ferner, dass das Aräometer in der zu untersuchenden Flüssigkeit vollständig frei schwimmt und keinenfalls die Wände des Glascylinders berührt; soweit es die Flüssigkeitsmenge erlaubt, sind deshalb weite Glascylinder den engen vorzuziehen. Damit die Spindel eine senkrechte, freie Stellung habe, stellt man den Glascylinder auf einen kleinen mit drei Stellschrauben versehenen sog. Ajustirtisch, welcher so lange einseitig hoch oder niedrig geschroben wird, bis der Zweck erreicht ist.

---

[1]) Zeitschrift für Zuckerindustrie XV, 583; XX, 269; Jahrg. 1877, 32.

[2]) Stammer, Lehrbuch der Zuckerfabrikation. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1874, S. 38.

[3]) Stammer, Kalender für Zuckerfabrikanten, Jahrg. II, S. 17.

Vergleich zwischen Procenten Zucker (Balling oder Brix), specifischem Gewichte und Graden Beaumé (Scheibler's und Mategczek's Tafeln, für den praktischen Gebrauch abgekürzt).

Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé		Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé	
		neue, verbesserte	ältere [1])			neue, verbesserte	ältere
0,0	1,000	0,0	0,0	14,0	1,057	7,9	7,8
0,5	1,002	0,3	0,3	14,5	1,059	8,2	8,0
1,0	1,004	0,6	0,55	15,0	1,061	8,5	8,3
1,5	1,006	0,85	0,8	15,5	1,063	8,8	8,6
2,0	1,008	1,1	1,1	16,0	1,066	9,0	8,9
2,5	1,010	1,4	1,4	16,5	1,068	9,3	9,1
3,0	1,012	1,7	1,7	17,0	1,070	9,6	9,4
3,5	1,014	2,0	1,9	17,5	1,072	9,9	9,7
4,0	1,016	2,3	2,2	18,0	1,074	10,1	10,0
4,5	1,018	2,55	2,5	18,5	1,077	10,4	10,2
5,0	1,020	2,8	2,8	19,0	1,079	10,7	10,5
5,5	1,022	3,1	3,0	19,5	1,081	11,0	10,8
6,0	1,024	3,4	3,3	20,0	1,083	11,3	11,1
6,5	1,026	3,7	3,6	20,5	1,086	11,6	11,3
7,0	1,028	4,0	3,9	21,0	1,088	11,8	11,6
7,5	1,030	4,25	4,2	21,5	1,090	12,1	11,9
8,0	1,032	4,5	4,4	22,0	1,092	12,4	12,2
8,5	1,034	4,8	4,7	22,5	1,095	12,7	12,4
9,0	1,036	5,1	5,0	23,0	1,097	13,0	12,7
9,5	1,038	5,4	5,3	23,5	1,099	13,2	13,0
10,0	1,040	5,7	5,55	24,0	1,101	13,5	13,3
10,5	1,042	5,9	5,8	24,5	1,104	13,8	13,5
11,0	1,044	6,2	6,1	25,0	1,106	14,1	13,8
11,5	1,046	6,5	6,4	25,5	1,108	14,3	14,1
12,0	1,049	6,8	6,7	26,0	1,111	14,6	14,35
12,5	1,051	7,1	6,9	26,5	1,113	14,9	14,6
13,0	1,053	7,4	7,2	27,0	1,115	15,2	14,9
13,5	1,055	7,6	7,5	27,5	1,118	15,5	15,2

[1]) Diese, in den Originaltabellen mit n bezeichneten, sind die den meist gebräuchlichen Instrumenten (auch wohl holländischen genannt) entsprechenden, obwohl ungenaueren; die in der vorhergehenden Spalte sind die in jenen Tabellen mit n^1 bezeichneten.

Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé		Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé	
		neue, verbesserte	ältere			neue, verbesserte	ältere
28,0	1,120	15,7	15,4	45,5	1,208	25,3	24,8
28,5	1,122	16,0	15,7	46,0	1,211	25,6	25,1
29,0	1,125	16,3	16,0	46,5	1,214	25,8	25,35
29,5	1,127	16,6	16,25	47,0	1,216	26,1	25,6
30,0	1,130	16,8	16,5	47,5	1,219	26,4	25,9
30,5	1,132	17,1	16,8	48,0	1,222	26,6	26,1
31,0	1,134	17,4	17,1	48,5	1,225	26,9	26,4
31,5	1,137	17,7	17,3	49,0	1,227	27,2	26,7
32,0	1,139	17,95	17,6	49,5	1,230	27,4	26,9
32,5	1,142	18,2	17,9	50,0	1,233	27,7	27,2
33,0	1,144	18,5	18,15	50,5	1,236	28,0	27,45
33,5	1,147	18,8	18,4	51,0	1,238	28,2	27,7
34,0	1,149	19,05	18,7	51,5	1,241	28,5	28,0
34,5	1,152	19,3	18,95	52,0	1,244	28,8	28,2
35,0	1,154	19,6	19,2	52,5	1,247	29,0	28,5
35,5	1,157	19,9	19,5	53,0	1,249	29,3	28,75
36,0	1,159	20,1	19,8	53,5	1,252	29,6	29,0
36,5	1,162	20,4	20,0	54,0	1,255	29,8	29,3
37,0	1,164	20,7	20,3	54,5	1,258	30,1	29,5
37,5	1,167	21,0	20,6	55,0	1,261	30,4	29,8
38,0	1,169	21,2	20,8	55,5	1,264	30,6	30,05
38,5	1,172	21,5	21,1	56,0	1,267	30,9	30,3
39,0	1,174	21,8	21,4	56,5	1,269	31,2	30,6
39,5	1,177	22,05	21,6	57,0	1,272	31,4	30,8
40,0	1,179	22,3	21,9	57,5	1,275	31,7	31,1
40,5	1,182	22,6	22,2	58,0	1,278	31,9	31,3
41,0	1,185	22,9	22,4	58,5	1,281	32,2	31,6
41,5	1,187	23,1	22,7	59,0	1,284	32,5	31,85
42,0	1,190	23,4	23,0	59,5	1,287	32,7	32,1
42,5	1,192	23,7	23,2	60,0	1,290	33,0	32,4
43,0	1,195	23,95	23,5	60,5	1,293	33,2	32,6
43,5	1,198	24,2	23,8	61,0	1,296	33,5	32,9
44,0	1,200	24,5	24,0	61,5	1,299	33,8	33,1
44,5	1,203	24,8	24,3	62,0	1,302	34,0	33,4
45,0	1,206	25,0	24,6	62,5	1,305	34,3	33,6

Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé neue verbesserte	Grade Beaumé ältere	Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé neue verbesserte	Grade Beaumé ältere
63,0	1,3[illegible]	34,5	33,9	[illegible]	1,416	43,1	42,3
63,5	1,3[illegible]	34,8	34,1	[illegible]	1,419	43,3	42,5
64,0	1,314	35,1	34,4	81,0	1,422	43,6	42,8
64,5	1,317	35,3	34,6	81,5	1,426	43,8	43,0
65,0	1,320	35,6	34,9	82,0	1,429	44,1	43,2
65,5	1,323	35,8	35,15	82,5	1,433	44,3	43,5
66,0	1,326	36,1	35,4	83,0	1,436	44,6	43,7
66,5	1,329	36,3	35,7	83,5	1,440	44,8	44,0
67,0	1,332	36,6	35,9	84,0	1,443	45,1	44,2
67,5	1,335	36,85	36,2	84,5	1,446	45,3	44,4
68,0	1,338	37,1	36,4	85,0	1,450	45,5	44,7
68,5	1,341	37,4	36,7	85,5	1,453	45,8	44,9
69,0	1,345	37,6	36,9	86,0	1,457	46,0	45,1
69,5	1,348	37,9	37,2	86,5	1,460	46,3	45,4
70,0	1,351	38,1	37,4	87,0	1,464	46,5	45,6
70,5	1,354	38,4	37,7	87,5	1,467	46,7	45,8
71,0	1,357	38,6	37,9	88,0	1,471	47,0	46,1
71,5	1,360	38,9	38,1	88,5	1,474	47,2	46,3
72,0	1,364	39,1	38,4	89,0	1,478	47,45	46,5
72,5	1,367	39,4	38,6	89,5	1,481	47,7	46,8
73,0	1,370	39,6	38,9	90,0	1,485	47,9	47,0
73,5	1,373	39,9	39,1	90,5	1,488	48,2	47,2
74,0	1,376	40,1	39,4	91,0	1,492	48,4	47,5
74,5	1,380	40,4	39,6	91,5	1,495	48,6	47,7
75,0	1,383	40,6	39,9	92,0	1,499	48,9	47,9
75,5	1,386	40,9	40,1	92,5	1,503	49,1	48,2
76,0	1,389	41,1	40,4	93,0	1,506	49,3	48,4
76,5	1,393	41,4	40,6	93,5	1,510	49,6	48,6
77,0	1,396	41,6	40,8	94,0	1,513	49,8	48,8
77,5	1,399	41,9	41,1	94,5	1,517	50,0	49,1
78,0	1,402	42,1	41,3	95,0	1,520	50,3	49,3
78,5	1,406	42,4	41,6	95,5		50,0	
79,0	1,409	42,6	41,8	96,0		50,7	
79,5	1,412	42,9	42,1				

Vergleich der (älteren, bisher gebräuchlichen) Grade Beaumé mit Saccharimeterprocenten.

Grade Beaumé	Saccharimeterprocente	Grade Beaumé	Saccharimeterprocente	Grade Beaumé	Saccharimeterprocente
0	0,00	17,5	31,79	35	65,20
0,5	0,90	18	32,72	35,5	66,19
1	1,80	18,5	33,65	36	67,19
1,5	2,69	19	34,58	36,5	68,19
2	3,59	19,5	35,50	37	69,19
2,5	4,49	20	36,44	37,5	70,20
3	5,39	20,5	37,37	38	71,20
3,5	6,29	21	38,30	38,5	72,22
4	7,19	21,5	39,24	39	73,23
4,5	8,09	22	40,17	39,5	74,25
5	9,00	22,5	41,11	40	75,27
5,5	9,90	23	42,05	40,5	76,29
6	10,80	23,5	42,99	41	77,32
6,5	11,70	24	43,94	41,5	78,35
7	12,61	24,5	44,88	42	79,39
7,5	13,51	25	45,83	42,5	80,43
8	14,42	25,5	46,78	43	81,47
8,5	15,32	26	47,73	43,5	82,51
9	16,23	26,5	48,68	44	83,56
9,5	17,14	27	49,63	44,5	84,62
10	18,05	27,5	50,59	45	85,68
10,5	18,96	28	51,55	45,5	86,74
11	19,87	28,5	52,51	46	87,81
11,5	20,78	29	53,47	46,5	88,88
12	21,69	29,5	54,44	47	89,96
12,5	22,60	30	55,47	47,5	91,03
13	23,52	30,5	56,37	48	92,12
13,5	24,43	31	57,34	48,5	93,21
14	25,35	31,5	58,32	49	94,30
14,5	26,27	32	59,29	49,5	95,40
15	27,19	32,5	60,27	50	96,51
15,5	28,10	33	61,25	50,5	97,62
16	29,03	33,5	62,23	51	98,73
16,5	29,95	34	63,22	51,5	99,85
17	30,87	34,5	64,21		-

Vergleich der Saccharimeterprocente mit (älteren, bisher gebräuchlichen) Graden Beaumé.

Saccharimeterprocente	Grade Beaumé	Saccharimeterprocente	Grade Beaumé	Saccharimeter procente	Grade Beaumé
1	0,56	35	19,23	68	36,41
2	1,11	36	19,77	69	36,91
3	1,67	37	20,30	70	37,40
4	2,23	38	20,84	71	37,90
5	2,78	39	21,37	72	38,39
6	3,34	40	21,91	73	38,89
7	3,89	41	22,44	74	39,38
8	4,45	42	22,97	75	39,87
9	5,00	43	23,50	76	40,36
10	5,56	44	24,03	77	40,84
11	6,11	45	24,56	78	41,33
12	6,66	46	25,09	79	41,81
13	7,22	47	25,62	80	42,29
14	7,77	48	26,14	81	42,78
15	8,32	49	26,67	82	43,25
16	8,87	50	27,19	83	43,73
17	9,42	51	27,71	84	44,21
18	9,97	52	28,24	85	44,68
19	10,52	53	28,75	86	45,15
20	11,07	54	29,27	87	45,62
21	11,62	55	29,79	88	46,09
22	12,17	56	30,31	89	46,56
23	12,72	57	30,82	90	47,02
24	13,26	58	31,34	91	47,48
25	13,81	59	31,85	92	47,95
26	14,35	60	32,36	93	48,40
27	14,90	61	32,87	94	48,86
28	15,44	62	33,38	95	49,32
29	15,99	63	33,89	96	49,77
30	16,53	64	34,40	97	50,22
31	17,07	65	34,90	98	50,67
32	17,61	66	35,40	99	51,12
33	18,15	67	35,90	100	51,56
34	18,69				

2) *Die Polarisationsmethode.* Uebersicht. Wie schon Eingangs erwähnt wurde, beruht diese Methode auf der Eigenschaft des Rohrzuckers, in wässeriger Lösung die Polarisationsebene zu drehen; beim Rohrzucker erfolgt diese Ablenkung nach rechts. Es kann hier nicht ausgeführt werden, was unter Polarisation, Polarisationsebene, Ablenkung etc. zu verstehen sei; wir verweisen deshalb in Betreff des Wesens der Polarisation auf die physikalischen Lehrbücher, und insbesondere auf die vor Kurzem von Landolt über diesen Gegenstand erschienene vortreffliche Monographie [1]). Die Bestimmung des Rohrzuckers in wässeriger Lösung aus dem Drehungsvermögen beruht auf folgenden zwei von Biot festgesetzten Sätzen:

I. Die Ablenkung der Polarisationsebene ist proportional der Länge der Flüssigkeitsschicht, II. die Ablenkung ist proportional der Concentration. Streng genommen ist dieser Satz nicht ganz richtig, da nach neueren Untersuchungen von Tollens und Schmitz das Drehungsvermögen des Zuckers mit zunehmender Concentration ab-, bei abnehmender Concentration aber zunimmt. Die hierdurch entstehenden Fehler sind jedoch gering und können für die Praxis vernachlässigt werden; (siehe weiter unten). Hat man den Drehungswinkel einer Zuckerlösung von bekannter Concentration, welche in einer Röhre von bestimmter Länge beobachtet wurde, festgestellt, so lässt sich demnach aus der beobachteten Ablenkung, welche eine beliebige Lösung in derselben oder in gleichlanger Röhre hervorbringt, ihr Zuckergehalt durch Rechnung finden.

Zur Messung des Drehungswinkels sind verschiedene Instrumente construirt worden, welche sich in zwei Classen theilen lassen. Die eine Classe umfasst die sogenannten Polaristrobometer, welche den Ablenkungswinkel in Kreisgraden zu bestimmen gestatten; sie eignen sich deshalb zur Untersuchung aller activen Substanzen. Die andere Classe der Apparate bezeichnet man mit dem Namen Saccharimeter; dieselben sind speciell zur Bestimmung von Rohrzuckerlösungen eingerichtet und haben an Stelle der Kreiseintheilung eine empirische Scala.

Zu der ersten Classe gehören die Apparate von Mitscherlich, von Wild, die Halbschatteninstrumente von Jelett, Cornu, Laurent; zu der zweiten Classe gehören die Apparate von Dubosq-Soleil; die verbesserten Soleil-Dubosq'schen Apparate von Ventzke-Scheibler. Scheibler hat sich namentlich um die Herstellung und Verbesserung dieser Apparate grosse Verdienste erworben.

Von den genannten Instrumenten hat das Wild'sche Polaristrobometer in der Praxis gar keine Verbreitung gefunden, obwohl dasselbe sehr genaue Bestimmungen gestattet und daher zu wissenschaftlichen Zwecken fast ausschliesslich Anwendung findet. Der Apparat von Mitscherlich, das älteste der in der Industrie gebräuchlichen Instrumente,

---

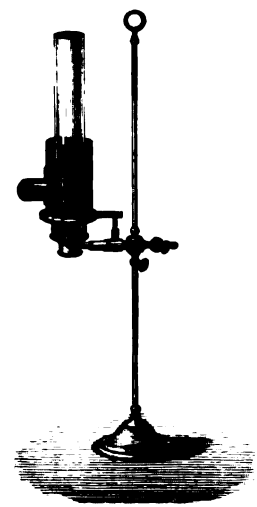
[1]) Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und die praktische Anwendung derselben. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn 1879.

hat letzthin den neueren Instrumenten weichen müssen und wird nur noch selten angewandt. Am meisten, in Deutschland fast ausschliesslich, bedient man sich neuerdings der von Ventzke-Scheibler verbesserten Soleil-Dubosq'schen Apparate, während in Frankreich die Halbschatteninstrumente von Jellet, Cornu und Laurent in Gebrauch sind. Wir müssen auf die Beschreibung sämmtlicher dieser, wenn auch in der Industrie verbreiteten Apparate verzichten, werden jedoch auf die in Deutschland üblichen Apparate, auf den von Mitscherlich und auf den von Ventzke-Scheibler verbesserten Soleil'schen Apparat näher eingehen, indem wir nochmals in Bezug auf die übrigen Apparate auf die erwähnte Landolt'sche Schrift verweisen.

I) Der Mitscherlich'sche Polarisationsapparat. Dieser einfache Apparat (Fig. 128) besteht aus zwei Nicol'schen Prismen,

Fig. 128.

Fig. 129.



welche an den Enden einer Messingschiene angebracht sind; das eine der Prismen, der sogenannte Polarisator, hinteres Prisma (*a*), befindet sich in einer Messinghülse, lässt sich drehen und ist durch eine Schraube verstellbar. Fällt vermittelst einer hinter dem Apparat aufgestellten Lampe ein Lichtstrahl auf dieses Prisma, so wird derselbe bei seinem Durchgange polarisirt. Das vordere Prisma, der Analysator (*b*), ist mit einem Griff (*c*) und einem Zeiger verbunden, welcher entweder einen einfachen Indexstrich oder einen Nonius besitzt und welcher über einer feststehenden Kreisscheibe mit Gradeintheilung gleitet. Ist ein Nonius angebracht, so kann die Ablesung der Drehung direct auf Zehntelgrade bewirkt werden. Zwischen den beiden Prismen wird die Flüssigkeits-

röhre mit der zu untersuchenden Lösung eingelegt, deren Länge man zu genau 200 mm nimmt. Um eine grössere Lichtstärke und auch um ein möglichst rundes Gesichtsfeld zu erzeugen, ist in der Hülse, welche den Polarisator enthält, noch eine kleine Convexlinse angebracht.

Man thut gut, alle Polarisationsbestimmungen in einem dunklen Raume auszuführen, um nicht durch äusseres Tageslicht, welches die Lichtstärke innerhalb der Apparate für das Auge abschwächt, gestört zu werden. Die Flamme der Lampe ist durch irgend eine Vorrichtung nach dem Beobachter hin zu verdecken, um das Auge nicht durch die directen Strahlen zu incommodiren. Am besten schützt ein die Flamme umschliessender Blechcylinder, innen mit Thonüberzug, mit Seitenrohr nach dem Apparate zu (siehe Fig. 129). Zweckmässig ist es, wie dies jetzt in Frankreich fast allgemein geschieht, bei allen Polarisationsapparaten sich des homogenen gelben Natriumlichtes zu bedienen und den Ablenkungswinkel für den Strahl *D* zu bestimmen. —

Fig. 130.

Landolt beschreibt in seiner schon mehrfach erwähnten Monographie S. 94 eine Lampe, deren Construction von Laurent (Dingler, Polyt. Journ. 223, 608, Bezugsquelle: Schmidt & Hänsch, Berlin) herrührt und welche gestattet, eine Natriumflamme von längerer Dauer zu erhalten. Dieselbe besteht (Fig. 130) aus einem vertical verstellbaren Bunsen'schen Brenner *a*, über welchem sich ein mit einem Ausschnitt versehener Blechkamin *b* befindet. An der drehbaren Säule *d* ist horizontal eine kleine Stange befestigt, welche am Ende ein Bündel feiner Platindrähte trägt; diese Drähte sind derartig gebogen, dass die Spitze einen kleinen Löffel bildet. In diesen Löffel bringt man gut getrocknetes Kochsalz und rückt denselben an den vorderen Rand der Flamme. Das Salz schmilzt, zieht sich in die Spitze empor und erzeugt bei der Verdampfung eine intensiv gelbe Färbung. — An der Säule kann auch ein drehbares Messingkreuz, welches zum Anstecken von Platindrähten dient, befestigt werden. Am Ende der Drähte sind Kochsalzperlen angeschmolzen, welche in die Flamme gedreht werden. Nach Landolt lässt sich statt

des Kochsalzes auch calcinirte Soda anwenden, welche sich langsamer verflüchtigen, aber eine geringere Lichtstärke abgeben soll. In Deutschland bedient man sich in den Laboratorien der Zuckerfabriken meistens des Gas- oder des Petroleumlampenlichtes, in Folge dessen der Ablenkungswinkel für mittlere gelbe Strahlen, mit $\alpha_{[j]}$ bezeichnet, ermittelt wird.

Vor dem Gebrauch irgend eines Polarisationsapparates hat man es sich zur Regel zu machen, den Nullpunkt des Instrumentes genau festzustellen, welches durch sorgfältiges Einstellen des hinteren Prismas geschieht. Zu diesem Zwecke legt man die Flüssigkeitsröhre leer oder besser mit Wasser gefüllt ein und dreht den Polarisator, bis die Stelle grösster Dunkelheit erscheint; den Polarisator schraubt man nun durch die vorher gelockerte Stellschraube fest. Beim Hineinsehen in den Apparat muss dem Beobachter die hintere Oeffnung der Röhre als eine fast dunkle Scheibe (Fig. 131) erscheinen, welche nur rechts und links schmale erleuchtete Ränder (Kreissegmente), in der Mitte aber die stärkste Verdunklung, einen genau verticalen, intensiv schwarzen, schmalen Streifen zeigt, welcher sich wiederum allmälig nach beiden Seiten hin in lichteres Schwarz bis Grau verdünnt. (Man kann auch umgekehrt den Nullpunkt bestimmen, indem man das polarisirende Prisma in Ruhe lässt und durch das vordere analysirende Prisma den Punkt der stärksten Verdunkelung feststellt; nur kann es dann kommen, dass der Nullpunkt mit dem Nullpunkt des Index nicht zusammenfällt.) Es ist anzurathen, durch Drehen der Röhre den Nullpunkt öfter zu fixiren. Um den Punkt genau festzustellen, richte man sich ganz nach den zu beiden Seiten gelegenen hellen Kreissegmenten; man nimmt also bei allen Polarisationen die Stellung als richtig an, wenn die hellen Segmente genau gleich breit sind und wenn die sie einschliessenden Sehnen parallel zu einander und senkrecht stehen. Durch eine kleine Rechts- oder Linksbewegung der Röhre wird das Auge empfindlich für den Zustand der Gleichheit der Segmente gemacht.

Fig. 131.

Rathsam ist es, beim Arbeiten mit den Polarisationsinstrumenten nicht zu lange ohne Unterbrechung zu beobachten; es gilt dies namentlich bei Feststellung des Nullpunktes. Man schliesse mehrmals die Augen, um die Sehkraft zu schonen; vor einer forcirten Anstrengung der Augen ist zu warnen, da die Bestimmungen dann sehr häufig ungenau ausfallen. Ist nun auf irgend eine Weise der Nullpunkt fixirt, so kann man den anderen Grenzpunkt der Drehung, das Maximum der Helligkeit, durch Drehung des vorderen Prismas (des Analysators) um 90° nach rechts oder links finden. Die hintere Scheibe erscheint dem Beobachter bei der Drehung immer heller, bis bei 90° das Maximum der Helligkeit eintritt. Bei weiterer Drehung um 90° tritt wieder stärkste Verdunkelung auf, und bei weiterer Drehung von 90° abermalige grösste Helligkeit. Das Instrument hat also zwei Punkte der grössten Dunkelheit, hier die

Punkte bei 0° und bei 180°, sowie zwei Punkte der grössten Helligkeit, bei 90° und bei 270°. Der zweite Punkt der grössten Dunkelheit ist gewissermaassen der zweite Nullpunkt und kann selbstverständlich zur Controle des eigentlichen Nullpunktes dienen.

Man legt nun die Beobachtungsröhre, gefüllt mit einer farblosen frisch filtrirten Lösung von Rohrzucker, in den Polarisationsapparat. Bei der Nullstellung des Apparates wird beim Hineinsehen die hintere Oeffnung nicht dunkel, sondern hell und meistens gelb gefärbt erscheinen. Dreht man jetzt den Zeiger mit dem Polarisator, so tritt Circularpolarisation ein und man erhält folgende Farbentöne: gelb, grün, blau, roth, orange, gelb; die Zuckerflüssigkeit hat die Polarisationsebene der farbigen Strahlen um einen bestimmten Grad nach rechts gedreht.

Um nun einen Anhaltspunkt zur Einstellung des Analysators zu haben und um die Drehungsbeträge verschiedener Zuckerlösungen unter einander vergleichen zu können, ist es nöthig, ein und dieselbe Farbennüance als fixen Punkt der Drehung anzunehmen. Man nimmt am besten hierzu die Uebergangsfarbe von Blau in Violett (Ablenkungswinkel $\alpha_{[J]}$), diese beiden Farben gewähren einen sehr scharfen Contrast. Die rechte Hälfte des Spectrums muss also rein blau sein, während die linke Hälfte einen allmäligen Uebergang von Violett in Roth zeigt. Das reine Blau bildet da, wo es anfängt, eine senkrechte Mittellinie. Man hat diese Farbenstellung mit dem Namen der empfindlichen oder Uebergangsfarbe (Teint de passage) bezeichnet.

Ehe man den Mitscherlich'schen Apparat in Gebrauch nimmt, ist es rathsam, die Drehungsfähigkeit desselben für einen bestimmten Zuckergehalt der drehenden Flüssigkeit festzustellen, damit derselbe nach einem bestimmten einfachen Verhältniss berechnet werden kann. Nach Mitscherlich's ursprünglicher Bestimmung sollen 15 g Raffinade (chemisch reiner Rohrzucker), in so viel Wasser gelöst, dass die ganze Flüssigkeit 50 ccm beträgt bei 200 mm Röhrenlänge, eine Drehung von 40° veranlassen. Man nimmt jedoch, da die Winkelabstände der Polarisationsebenen des blauen und rothen Strahles bei 40° schwer in den Uebergangsfarben zu unterscheiden sind, nur eine Drehung von 20° als die normale an, was dadurch erreicht wird, dass 15 g Zucker in 100 ccm gelöst werden. Diese Lösung also im 200-mm-Rohr beobachtet, gilt als normal, wenn das Spectrum bei 20° Drehung genau halb blau, halb violettroth erscheint. — Auch gestattet dieses Verhältniss eine glatte Rechnung, denn da 20° Drehung 100 Proc. Zucker in der gelösten Substanz ankündigen, so entsprechen 5 Proc. Zucker einer Drehung von 1° am Polarimeter, d. h. 5 Proc. Zucker in der Flüssigkeit, in welcher 15 g in 100 ccm gelöst sind. Alle Zahlen werden also auf 15 g in 100 ccm bezogen. Hätten z. B. 15 g irgend eines Rohzuckers in Wasser zu 100 ccm gelöst 19,2° Drehung am Polarimeter ergeben, so enthielte das Product $19{,}2 \times 5 = 96{,}0$ Proc. reinen Zucker. Zur Ausführung des

Versuchs löst man deshalb nur 15 g des zu polarisirenden Products mit Wasser zu 100 ccm und polarisirt die Lösung. 1^0 Drehung giebt 5 Proc. an, deshalb wird je 1 Proc. reiner Zucker in der Substanz durch $^1/_5{}^0$ Drehung angezeigt. (Zur Lösung der zu untersuchenden Körper bedient man sich sogenannter 100-ccm-Kölbchen, welche man durch Auswägen von 100 g Wasser bei 17,5° C. markirt. Den Zucker löst man zuerst in wenig Wasser und füllt nach der Lösung bis zur Marke auf (siehe auch weiter unten). Der Drehungsbetrag von $^1/_5{}^0$ ist aber so gering, dass ein Fehler von $^1/_{10}$ Grad beim Einstellen der Farbe schon ein um $^1/_2$ Proc. fehlerhaftes Resultat hervorruft; Einstellungsfehler von $^1/_4$ Grad — resp. Beobachtungsdifferenzen — gehören nicht zu den Seltenheiten bei diesem Apparate, und hierin eben liegt dessen Schwäche für genaue Bestimmungen. Um den Fehler etwas zu mildern, ist es nützlich, sich eines Multiplums des Normalgewichtes von 15 g zu bedienen; namentlich bei nicht stark zuckerhaltigen Flüssigkeiten ist dies absolut gerathen. Statt 15 g des zu polarisirenden Productes löst man daher $2 \times 15\,g = 30\,g$, $3 \times 15\,g = 45\,g$, $4 \times 15\,g = 60\,g$, $5 \times 15\,g = 75\,g$ mit Wasser zu 100 ccm. Da nun die Drehung proportional dem Zuckergehalt im Volum wächst (streng genommen nicht ganz richtig, siehe weiter unten), so müssen 100 Proc. reiner Zuckergehalt auch durch 2×20, 3×20, 4×20 und 5×20 Grad am Polarimeter angekündigt werden. Es ist daher für je einen Grad Polarimeterdrehung in Rechnung zu bringen ein reiner Zuckergehalt von

5	Proc.	$\left(\frac{100}{20}\right)$,	wenn	100 ccm	der	Lösung	an	Substanz	15 g	enthalten,
$2^1/_2$	„	$\left(\frac{100}{2.20}\right)$,	„	„	„	„	„	„	30 g	„
$1^2/_3$	„	$\left(\frac{100}{3.20}\right)$,	„	„	„	„	„	„	45 g	„
$1^1/_4$	„	$\left(\frac{100}{4.20}\right)$,	„	„	„	„	„	„	60 g	„
1	„	$\left(\frac{100}{5.20}\right)$,	„	„	„	„	„	„	75 g	„

Umgekehrt bewirkt 1 Proc. Zuckergehalt in der Substanz am Polarimeter eine Drehung von

1^0,	wenn	in	100 ccm	75 g,
$^4/_5{}^0$,	„	„	„	60 g,
$^3/_5{}^0$,	„	„	„	45 g,
$^2/_5{}^0$,	„	„	„	30 g,
$^1/_5{}^0$,	„	„	„	15 g

in Lösung sind. Wenn irgend möglich, wird man das Verhältniss von 75 g in 100 ccm bei Versuchen nehmen, weil dann jede Rechnung er-

spart ist, denn die abgelesenen Grade der Drehung geben direct Gewichtsprocente an. (Ueber die Ausführung der Polarisationen siehe später.)

Häufig kommt es vor, dass Mitscherlich'sche Apparate bei richtiger Einstellung des Nullpunktes nicht 20° Drehung zeigen, obgleich die Bedingung, 15 g Zucker in 100 ccm Wasser gelöst, erfüllt ist; man findet meistens abweichende Drehungsbeträge für die Farbenstellung halb blau, halb violett, und fast immer Winkel über 20°. In diesen Fällen ist das Normalquantum zu vermeiden; es ist um so viel weniger Substanz (unter 15 g) zu lösen, als der Polarisationswinkel grösser ist (über 20°). Zeigte z. B. ein Apparat bei 15 g, gelöst zu 100 ccm, 20,8° Drehung, so müsste, um 20° Drehung zu erzeugen, das Normalquantum 14,423 g in 100 ccm betragen (denn $20{,}8 : 20{,}0 = 15 : x$; $x = 14{,}423$); der Zuckergehalt müsste um $\frac{20}{20{,}8}$ geringer sein. Für diesen bei Normallösung 20,8° drehenden Apparat darf man deshalb nicht 15 g (eventuell ein Multiplum) zur Untersuchung anwenden, sondern nur 14,423 g oder auch ein Multiplum von 14,423 g. Die früheren angegebenen Verhältnisse bleiben dann dieselben, das fünffache Normalquantum = 1 Proc. Drehung.

Zieht man es nicht vor, bei diesen Apparaten das Normalquantum zu ändern, was am rathsamsten ist, so hat man stets weitläufige Rechnung, da die Grade auf Procente nach Verhältniss des grösseren Winkels zu modificiren sind; es würde deshalb eine Lösung von 15 g Zucker zu 100 ccm in einem Polarimeter, der für 15 g in 100 ccm 20,8° drehte, nur 96,15 Proc. reinen Zucker enthalten, wenn die Drehung 20° betrüge: $20{,}8 : 20 = 100 : x$.

II. Der Polarisationsapparat von Soleil und dessen von Scheibler-Ventzke verbesserte Form. Um die Einrichtung des Apparates von Ventzke-Scheibler darzulegen, ist es nöthig, mit einigen Worten auf den ursprünglich von Soleil ausgeführten zurückzugehen. Das sehr sinnreiche Instrument wurde zuerst von dem Pariser Optiker Soleil im Jahre 1848 construirt und später von ihm und dem Mechaniker Dubosq verbessert (deshalb auch Polarimeter von Soleil-Dubosq genannt).

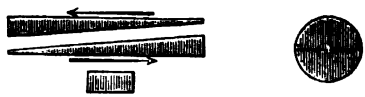
Wie schon oben erwähnt ist, wird bei diesen Apparaten nicht direct die Drehung der Polarisationsebene gemessen, sondern es wird hier die Dicke einer Quarzplatte ermittelt, deren Drehungsvermögen dem der zu prüfenden Zuckerlösung gleich ist.

Soleil stützt sich hierbei auf die von Biot entdeckte Thatsache, dass die Rotationsdispersion des Quarzes mit der des Rohzuckers übereinstimmt, dass mit der Dicke der Quarzplatte das Rotationsvermögen wächst und dass beim Passiren eines polarisirten Lichtstrahles durch mehrere active Schichten von entgegengesetztem Drehungsvermögen die

Wirkungen sich je nach der Dicke der Schichten ganz oder theilweise aufheben. Man hatte ferner gefunden, dass einige senkrecht zur Axe geschnittene Quarzkrystalle die Polarisationsebene nach rechts, dass andere dieselbe nach links drehen.

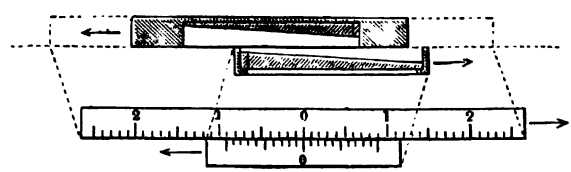
Der Soleil'sche Apparat besteht aus zwei Prismen, dem polarisirenden (hinten) und dem analysirenden (vorn). Das Lampenlicht trifft also zunächst das polarisirende Nicol'sche Prisma; der polarisirte Lichtstrahl gelangt dann auf eine 3,75 (oder 7,5) mm dicke Quarzplatte, welche, aus zwei Hälften bestehend, die Polarisationsebenen des Strahles gleich stark nach links wie nach rechts dreht, trifft nun das Beobachtungsrohr und dann die sogenannte Compensationsvorrichtung. Diese Vorrichtung besteht aus einer festsitzenden Quarzplatte und einem keilförmig zugeschnittenen, an einander verschiebbaren Quarzplattenpaar.

Fig. 132.



Die erste Quarzplatte kann von beliebiger Dicke und Drehung sein, das keilförmige Plattenpaar hat unter sich gleiches, aber der Wirkung der Platte entgegengesetztes Drehungsvermögen. Dieses Plattenpaar ist mit einem Mechanismus versehen, der es gestattet, eine Verminderung oder Vergrösserung ihrer Gesammtdicke (durch die keilförmige Gestalt) herbeizuführen, und zwar muss in einem Falle die Gesammtdicke der Plattenpaare genau gleich der Dicke der Quarzplatte werden,

Fig. 133.



in welchem Falle sich dann die beiderseitigen Wirkungen in Bezug auf Drehung der Polarisationsebene aufheben. Es wird deshalb der Betrag dieser Verschiebungen des Plattenpaares gemessen, indem die eine Platte mit einer Scala, die andere mit dem an dieser gleitenden Nonius versehen ist. (Dem Verschieben der Platten entspricht ein eben so starkes Verschieben von Nonius und Scala in entgegengesetzter Richtung.) Nach dem Austritt aus dem compensirenden Plattenpaare gelangt der Lichtstrahl auf das zweite Prisma, den Analysator, und von da auf ein kleines verstellbares Fernrohr, um dem Beobachter das Spectrum recht deutlich zu machen.

Nimmt man das Instrument in Gebrauch und hat man die Beobachtungsröhre, mit Wasser gefüllt, eingelegt, so wird das Gesichtsfeld des beleuchteten Apparates gleichfarbig erscheinen, wenn die Dicke des

keilförmigen Quarzplattenpaares und der Quarzplatte gleich ist, da die entgegengesetzten Wirkungen der beiden Hälften der Doppelplatte sich aufheben. Dieser Punkt ist der Nullpunkt des Instrumentes, Nullpunkt des Nonius und Nullpunkt der Scala müssen sich decken. Im Apparat sieht man eine deutlich violette Scheibe, welche durch eine dunkle senkrechte Mittellinie in zwei Hälften von gleicher Grösse und gleicher Färbung getheilt ist; diese Erscheinung wird durch die Quarzplatte hervorgebracht und zwar durch die entgegengesetzt polarisirenden Hälften und deren an einander stossende Kanten. Hauptkriterium für den Nullpunkt ist also die Farbengleichheit beider Hälften des Spectrums.

Erscheinen die Hälften ungleich gefärbt, so hat dies nur darin seinen Grund, dass die polarisirende Wirkung der Quarzplatte (hinter dem polarisirenden Nicol) afficirt wird durch eine von dem keilförmigen Quarzplattenpaare oder der daneben liegenden Quarzplatte ausgehende Polarisation; man muss dann den Nullpunkt corrigiren, was durch einen Stift an dem keilförmigen Plattenpaare geschieht. Legt man nun die Beobachtungsröhre mit Zuckerlösung ein, so erscheint das Spectrum als eine aus zwei ungleichfarbigen Hälften bestehende Scheibe. Die ursprüngliche Farbengleichheit des Nullpunktes wird dadurch wieder hergestellt, dass durch Drehen am Instrument die beiden Hälften des keilförmigen Quarzplattenpaares so an einander verschoben werden, dass der Zuckerpolarisation eine dieselbe aufhebende Quarzpolarisation entgegengestellt wird. Eine 1 mm dicke Quarzplatte bewirkt nun dieselbe Ablenkung der Polarisationsebene, wie eine 200 mm lange Schicht einer Zuckerlösung, welche in 100 ccm 16,35 g reinen Zucker enthält. Es wird deshalb die durch diese Lösung hervorgebrachte Drehung durch Verminderung der Dicke der keilförmigen Quarzplattenpaare um 1 mm ausgeglichen. Diesen Punkt, die Verschiebung der Platten um 1 mm bezeichnet man mit 100 — der Nullpunkt des Nonius muss auf 100 der Scala stehen —, auch der Hundertpunkt genannt, und das Spectrum muss gleichfarbig erscheinen, sobald eine Lösung von 16,35 g Zucker in 100 ccm beobachtet wird.

100^0 der Scala (1 mm Quarzdicke) zeigte 16,35 g Zucker in 100 ccm an, folglich entspricht 1^0 Drehung ($^1/_{100}$ mm Quarzdicke) $\frac{16{,}35}{100} = 0{,}1635$ g Zucker in 100 ccm. Nach diesem Verhältnisse berechnet sich der Zuckergehalt von Lösungen (Rohzucker etc.); das Normalgewicht für den Soleil'schen Apparat beträgt also 16,35 g oder bei verdünnten zuckerhaltigen Lösungen ein Multiplum dieses Betrages, gelöst zu 100 ccm.

Ebenso wie es beim Mitscherlich'schen Apparat nothwendig war (bei 15 g in 100 ccm), den Punkt der 20^0 Drehung genau zu controliren, so ist auch beim Apparat von Soleil absolut nöthig, dass genau der Hundertpunkt controlirt werde, da viele Apparate selbst mit richtig fixirtem Nullpunkt bei eingelegter Normallösung nicht 100, sondern 101, 101,3 u. s. w. zeigen (also 1,01 bis 1,013 mm Quarzstärke). Wie beim

Mitscherlich'schen Apparate wäre das Normalgewicht zu ändern, es wäre beispielsweise bei 100,8° Scalenanzeige nur 16,22 *g*, oder bei 99,2° Scalenanzeige 16,482 *g* in 100 ccm zu lösen (100,8 : 100 = 16,35 : *x* etc.), eventuell ein Multiplum dieses Gewichtes; je einem Grad Scalenanzeige wären dann auch 0,1622 *g* event. 0,16482 *g* Zucker im Volum anzurechnen.

Eine Einrichtung erübrigt noch besprochen zu werden, welche sowohl bei den Soleil'schen Apparaten, wie bei den Ventzke-Scheibler'schen angebracht ist; es betrifft dies den sogenannten Regulator, welcher zur Wiederherstellung der empfindlichen Farbe (blau-violett) dient. Die empfindliche Farbe tritt nur dann ein, wenn in den Apparat weisses Tageslicht einfällt; Lampenlicht, ebenso wie etwa gefärbte Lösungen lassen statt der blau-violetten Farbe einen röthlichen Ton erscheinen. Es ist deshalb zur Wiederherstellung der empfindlichen Farbe ein Regulator und zwar vor dem Polarisations-Nicol angebracht. Derselbe besteht aus einem drehbaren Nicol'schen Prisma und einer Quarzplatte. Der durch das Nicol'sche Prisma polarisirte Strahl erleidet durch die Quarzplatte Circularpolarisation (Rotationsdispersion); durch die Farbenzerlegung wird dem Beobachter ein Spectrum aller Farben zur Verfügung gestellt. Durch Drehung einer am Apparate angebrachten Vorrichtung kann dann eine passende Complementärfarbe oder die empfindliche Farbe eingestellt werden. Man kann also die Polarisation bei allen Farbentönen vornehmen, auf welchen Gegenstand wir noch zurückkommen werden.

Die beiden erwähnten Theile des Regulators sind bei den in Deutschland verfertigten Soleil'schen Instrumenten hinten, aber vor dem Polarisations-Nicol angebracht, während sie sich bei den französischen Instrumenten vorn am Ocularende finden.

Nachdem das Soleil-Instrument etwas ausführlicher besprochen, können wir uns bei dem Ventzke-Scheibler'schen kürzer fassen, da letzteres nur eine verbesserte Soleil'sche Construction ist. Der Apparat, wie er in den meisten Laboratorien der Zuckerfabriken gebräuchlich und von den Mechanikern Schmidt und Hänsch in Berlin in vorzüglicher Ausführung geliefert wird, ist in Fig. 134 in äusserer Ansicht dargestellt, welche durch die zugefügte schematische Anordnung der optischen Einzeltheile erläutert wird, Fig. 135. Zur Beleuchtung erfordert das Instrument weisses Tages- oder Lampenlicht, welches der Reihe nach die folgenden Theile durchläuft.

A ist der sogenannte Regulator oder Wiederhersteller der empfindlichen Farbe, welcher, wie schon oben erwähnt, aus einem drehbaren Nicol'schen Prisma (*a*) und einer senkrecht zur Axe geschliffenen rechts oder links drehenden Quarzplatte (*b*) besteht.

B ist der Polarisator, ein achromatisirtes Kalkspathprisma.

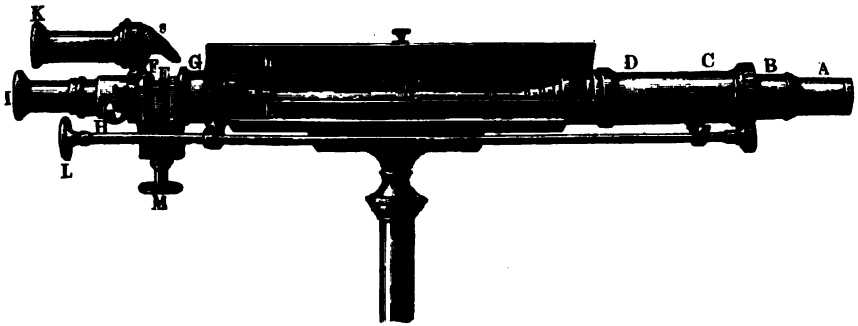
C ist die Quarzdoppelplatte, welche aus zwei mit gerader Fuge an einander stossenden Quarzplatten besteht; eine Platte dreht rechts, eine

links. Die Dicke muss 3,75 oder 7,5 mm sein. Die Platten sind in einer Messinghülse so gefasst, dass die Fuge senkrecht steht.

D ist die Flüssigkeitsröhre.

E zeigt den Compensator, der sich (siehe oben) aus der rechtsdrehenden Quarzplatte und dem keilförmig geschliffenen linksdrehenden Quarzplattenpaar, welches sich gegen einander verschieben lässt, zusammensetzt; die Stärke der Verschiebung wird gemessen an einer Scala.

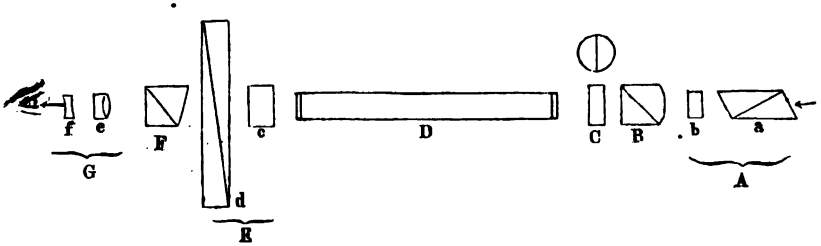
Fig. 134.



F stellt den Analysator vor; ein achromatisches Kalkspathprisma, dessen Hauptschnitt parallel zum Polarisator *B* stehen muss, sobald die Quarzdoppelplatte 3,75 mm dick ist; ist letztere 7,5 mm dick, so muss das Prisma gekreuzt stehen.

G ist ein kleines Galiläi'sches Fernrohr, bestehend aus Objectiv und Ocular. Das Fernrohr muss so gestellt werden, dass die Fuge des Doppelquarzes *C* deutlich sichtbar wird.

Fig. 135.



Der Apparat befindet sich auf einem Messingstativ und ist horizontal drehbar; die Beobachtungsröhre wird in die zur Hälfte deckelförmig aufzuschlagende geschwärzte Rinne gelegt, um bei den Beobachtungen das äussere Licht auszuschliessen. Das Ende der Rinne geht in eine Messingröhre über, welche den Polarisator und die Doppelquarzplatte umschliesst. In die Röhre ist vorn die Hülse, welche den Regulator enthält,

eingeschlossen. Die Drehung der Hülse wird durch Zahnradtrieb bewerkstelligt, welch' letzterer mit dem Knopf *L* in Verbindung steht.

Im vorderen Theile des Apparates befinden sich der Compensator, die feste Quarzplatte und die beiden Quarzkeile. Jeder derselben ist mit einem spitzen Keil von Glas so verbunden, dass eine planparallele Platte entsteht, welche in ein Messingrähmchen gefasst wird. Der eine Rahmen ist fest angebracht, der andere ist beweglich und zwar horizontal verschiebbar. Derjenige Theil, welcher feststeht, trägt oben den Nonius, der bewegliche Keil trägt die Scala. Unten am beweglichen Messingrahmen befindet sich eine Zahnstange, in welche ein mittelst des Knopfes *M* drehbarer Trieb eingreift. Zum Ablesen der Grade an der Scala ist noch parallel mit der Längsaxe des Instrumentes, in der Röhre *K*, eine Lupe angebracht, in welche ein schief stehender Spiegel das Bild der Theilstriche wirft. Die in der Zeichnung angegebene Schraube *H* dient dazu, den Analysator zu drehen, um denselben schliesslich in die richtige Stellung zum festen Polarisator zu bringen (Farbenübereinstimmung des Bildes ohne Compensator). Eine andere kleine Schraube befindet sich ferner am Quarzkeilrahmen, welcher die Scala trägt; durch dieselbe kann letztere etwas bewegt werden, um eventuell den Nullpunkt richtig zu fixiren.

Die Beobachtungsröhren haben in den meisten Fällen eine Länge von 200 mm, doch giebt es auch Röhren von 100 mm Länge, welche bei der Untersuchung gefärbter Lösungen, und Röhren von 400 und 500 mm Länge, welche bei schwach zuckerhaltigen Lösungen angewandt werden; auf diesen Gegenstand kommen wir weiter unten noch zurück.

Zur Erhellung des Instruments bedient man sich der Flamme einer Gas- oder Petroleumlampe, welche mit einem Schornstein umgeben ist (Fig. 129, S. 700); es ist darauf zu achten, die Flamme wenigstens 5 ccm vom Apparat entfernt zu halten, um das hintere Nicol'sche Prisma vor der Einwirkung der Hitze zu schützen.

Vor dem Gebrauch des Saccharimeters ist stets sein Nullpunkt genau festzustellen; letzterer ist überhaupt häufig zu controliren. Handelt es sich um genaue Polarisationen, so möchten wir rathen, vor jeder derselben den Nullpunkt zu fixiren. Es ist ferner nöthig, sich von der Richtigkeit der Scala, speciell von der Lage des 100-Punktes zu überzeugen. Was die Richtigstellung des Nullpunktes anlangt, so wird, wie bei den übrigen Apparaten, die 200-mm-Röhre mit Wasser gefüllt eingelegt. Man stellt das Fernrohr ein, verschiebt den beweglichen Quarzkeil (durch den Knopf *M*), bis Gleichfarbigkeit der Bildflächen eingetreten ist, und sucht nun durch Drehen des Regulators (*L* Fig. 134) auf die empfindliche Farbe einzustellen. Zu einer solchen wählt man eine, welche der Individualität des Beobachters am besten entspricht, da die Dispositionsfähigkeit der Augen eine sehr verschiedene ist. Manche Beobachter wählen die violette, manche die gelbe Farbe. Durch geringe Hin- und Herbewegung des Regulators werden die beiden Bildhälften je nach

stärkerer oder schwächerer Drehung verschieden gefärbt sein. Man schiebt nun den Quarzkeil auf möglichste Gleichheit der Bildfläche und liest die Stellung desselben an der Scala ab. Indem man aus mehreren Ablesungen das Mittel nimmt, gewinnt man die Lage des Nullpunktes. Fällt derselbe nicht mit dem Nullstriche der Scala zusammen, so kann letztere, wie oben erwähnt, durch eine Schraube verstellt werden. Wir möchten jedoch rathen, am Instrument nicht oft zu schrauben, sondern lieber für den Nullpunkt eine Correctur bei den Polarisationen eintreten zu lassen, denn der Nullpunkt ist für verschiedene Augen oft erheblich abweichend, und selbst ein und derselbe Beobachter wird an einem Tage bei öfterer Einstellung des Nullpunktes Verschiedenheiten in seiner Lage finden. Die auszuführende Correctur ist sehr einfach, denn hätte z. B. der Apparat bei Farbengleichheit nicht 0^0, sondern $0{,}3^0$ gezeigt, so wäre bei den auszuführenden Untersuchungen der Drehungsbetrag von 0,3 hinzuzuzählen, sobald die beobachtete Abweichung des Nullpunktes nach links, es wäre $0{,}3^0$ abzuziehen, sobald die Abweichung nach rechts erfolgte.

Wird nun die Zuckerlösung eingelegt, so tritt Farbenverschiedenheit der zwei Bildhälften auf. Dieselbe wird zum Verschwinden dadurch gebracht, dass man den Quarzkeil in der Richtung verschiebt, dass sich der Hundertpunkt der Scala gegen den Nullpunkt des festen Nonius hin bewegt. Durch den Regulator wird möglichst derselbe Ton hergestellt, welchen man bei Beobachtung des Nullpunktes inne gehalten hatte. Farbengleichheit muss aber selbstverständlich bei jedem Normalspectrum, welches durch den Regulator zu erlangen ist, eintreten. Durch mehrmaliges Einstellen auf Farbengleicheit wird die Ablenkung ermittelt. Es braucht wohl nicht hervorgehoben zu werden, dass diese Apparate für Farbenblinde nicht geschaffen sind; neuerdings hat jedoch Scheibler auch Apparate construirt, welche das Polarisiren auch solchen Beobachtern gestattet, die ein scharfes Unterscheidungsvermögen zwischen wenig abweichenden Farbentönen nicht besitzen. Bei diesen Apparaten sind die Farben ganz vermieden; die Scheibenhälften sind farblos, die eine hell, die andere dunkel. Der Nullpunkt ist dadurch gekennzeichnet, dass beide Scheiben in dieser Stellung hell sind.

Was die Scala des Instrumentes anlangt, so legte Ventzke eine Normallösung (Lösung von reinem Zucker in Wasser) zu Grunde, welche bei $17{,}5^0$ C. (14^0 R.) ein specifisches Gewicht von 1,100 hatte. Den Punkt der beobachteten Ablenkung dieser Lösung in einer Röhre von 200 mm Länge hat Ventzke auf der Scala mit 100 bezeichnet. Eine Lösung von der Dichte 1,100 enthält in 100 ccm genau 26,048 g reinen Zucker; dieselbe ist daher bequemer durch Abwägen darzustellen. Der Abstand vom Hundertpunkt bis zum Nullpunkt ist in 100 gleiche Theile getheilt und diese Theilung ist auf der anderen Seite des Nullpunktes noch fortgeführt; die letzteren Grade entsprechen den Linksdrehungen (mit — bezeichnet), die ersteren den Rechtsdrehungen (mit + bezeichnet).

Wie der Nullpunkt, so ist auch der Hundertpunkt häufig zu controliren, was dadurch geschieht, dass man 26,048 g Raffinade in 100 ccm Wasser löst und polarisirt; die Ablenkung muss genau 100° sein; im anderen Falle müssen die Normalquanta an reinem Zucker eine Correctur erfahren, wie oben beim Apparat von Mitscherlich und auch von Soleil ausführlich erörtert ist. Um das umständliche Bereiten richtiger Normallösungen zu ersparen, controlirt man den Apparat nach Scheibler's Vorschlag durch in bestimmter Weise passend gefasste Quarzplatten; diese gewähren bei unveränderlichem Drehungsvermögen eine schnell ausführbare und stets sichere Controle.

Bei der Ventzke'schen Scala entspricht also jeder Theilstrich einer Zuckermenge von 0,26048 g in 100 ccm Lösung (vorausgesetzt, dass die Ablenkungen sich genau proportional den Concentrationen verhalten). Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers hat man demnach nöthig, die Lösung im 200-mm-Rohr zu polarisiren und die gefundene Ablenkung mit 0,26048 zu multipliciren, um den Gehalt an Zucker in 100 ccm zu erfahren. (Die Lösung darf nicht über 26,048 g Zucker aufgelöst enthalten, wenn nicht die Scala über den Hundertpunkt fortgeführt ist.)

Den Procentgehalt einer Lösung an Zucker findet man, indem man 26,048 g der Lösung abwägt, in einem Kölbchen mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und ihre Ablenkung im 200-mm-Rohr bestimmt. Die an der Scala abgelesene Zahl giebt unmittelbar den Procentgehalt der ursprünglichen Lösung an. — Von festen zuckerhaltigen Substanzen (Rohzucker etc.) hat man ebenfalls 26,048 g abzuwägen, in 100 ccm Wasser zu lösen und zu polarisiren (oder 13,024 g in 50 ccm). Die beobachtete Ablenkung drückt die Gewichtsprocente reinen Zuckers in der Substanz aus. Als allgemeine Formel für den Procentgehalt an Zucker irgend einer Gewichtsmenge G flüssiger oder fester zuckerhaltiger Substanz, welche in 100 ccm Lösung übergeführt und deren Ablenkung im 200-mm-Rohr zu P Graden beobachtet wäre, ergiebt sich:

$$x = \frac{26{,}048 \,.\, P}{G}; \; (100 : P = 26{,}048 : y; \; G : y = 100 : x).$$

Bei Zuckerlösungen kann der Procentgehalt auch aus der durch directes Polarisiren bestimmten Concentration berechnet werden, wenn das specifische Gewicht ermittelt wird. Beobachtet resp. polarisirt man im 100-mm-Rohr, so ist selbstverständlich die gefundene Scalenanzeige zu verdoppeln, wird im 400-mm-Rohr beobachtet, so ist die Scalenanzeige zu halbiren. Hinsichtlich der Saccharimeterablesungen ist noch eine kleine Correction anzubringen, welche sich auf die nicht ganz strenge Proportionalität zwischen Ablenkung und Concentration, wie Biot gefunden, bezieht.

Nach übereinstimmenden Versuchen von Tollens und Schmitz ergiebt sich, dass das specifische Drehungsvermögen des Zuckers in ver-

schieden concentrirten Lösungen nicht constant, sondern dass dasselbe um so mehr zunimmt, je geringer die Concentration ist. Die Correction ist von Schmitz mit Hülfe der Interpolationsformel $(\alpha)_D = 66{,}541 - 0{,}0084153 \cdot C$ berechnet worden (C = Concentration der Lösung). Schmitz hat, da die Differenzen zwischen corrigirten und nicht corrigirten Werthen bei der mittleren Concentration von Belang sind, die Correctionen für alle einzelnen Saccharimetergrade berechnet und dafür eine Tabelle geliefert, welche in Landolt's Monographie Seite 159 mitgetheilt ist.

Aus der Tabelle ergiebt sich für die Praxis, dass bei schwachen Ablenkungen bis 16°, ebenso bei starken von 85 bis 100° die Correction ganz ausser Betracht fällt; dass aber bei Ablenkungen von 17° bis 84° Correctionen von 0,05 bis 0,08 vorzunehmen sind; es ist deshalb das wirkliche Resultat, sobald die Ablenkungen in diesen Grenzen sich bewegen, um 0,1 Proc. zu kürzen.

Beim Polarisiren zu beachtende Punkte. Es bleibt uns jetzt noch übrig, einige praktische Winke zu geben, und zugleich darauf aufmerksam zu machen, wie Fehlerquellen bei den Manipulationen zu vermeiden sind. Die Operationen, welche das Polarisiren erfordert, bestehen in einigen Vorbereitungen und beginnen mit dem Mischen eines in allen Theilen möglichst gleichartig beschaffenen Musters. Man wägt auf einer guten Wage das Normalquantum, nach Scheibler's Vorschlag in einer neusilbernen Schale ab, löst dasselbe mit Wasser in dieser und bringt dann die Lösung vorsichtig in ein Messkölbchen von 100 oder 50 ccm, indem man mit Wasser mehrmals nachspült. Die Lösung im Messkölbchen muss, wenn sie nicht ganz hell und farblos ist, geklärt werden. Die Klärung lässt sich durch Zusatz von wenig Bleiessig, und falls dieser an sich keine Wirkung hervorbringt, durch ein Mittel bewirken, welches mit dem Bleiessig in der Zuckerlösung einen Niederschlag hervorruft (Alaunlösung, Gerbstoff). Auch wird zum Klären in Wasser suspendirtes Thonerdehydrat (Aluminiumtrihydroxyd) ohne Bleiessig angewandt. Der Kölbcheninhalt wird nun bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und durch kräftiges Schütteln durchgemischt. Nach dem Mischen überlasse man den Inhalt einer kurzen Ruhe, filtrire dann durch ein Faltenfilter, überdecke während des Filtrirens den Trichter mit einer Glasplatte und fange das Filtrat in einem Becherglase auf. Hat man hierauf die Polarisationsröhre mit dem klaren Filtrat gefüllt und mit dem Deckgläschen verschlossen, so kann man die Polarisation im Apparat vornehmen.

Alle diese Operationen müssen mit der grössten Sorgfalt ausgeführt werden, soll nicht das Endresultat ein zweifelhaftes sein. Es sei deshalb gestattet, auf die besonderen Handhabungen noch etwas näher einzugehen. Wie bei allen zu untersuchenden Proben ist es auch bei den zum Polarisiren bestimmten Mustern nöthig, dass dieselben nicht nur

einem guten Durchschnittsmuster entsprechen, sondern auch, dass dieses selbst möglichst gleichartig sei. Bei zuckerhaltigen Substanzen ist um so mehr darauf zu achten, dass man sich zum Mischen der Proben keiner Reibschale bedient; da die zu untersuchenden Substanzen fast immer aus Zuckerkrystallen und anhaftendem Syrup bestehen, so ist es leicht möglich, dass der Syrup sich an die Wandungen der Reibschale ansetzt und so ein reinerer Zucker, als der Wahrheit entspricht, zur Untersuchung gelangt. Man mischt deshalb die Producte schnell mit der Hand durch.

Zur Abwägung bediene man sich einer empfindlichen chemischen Wage. Steht eine solche nicht zur Verfügung, so genügt eine Wage, welche 0,01 g genau zu wägen gestattet. Nothwendig ist bei einer solchen, dass ihre Balkenarme vollständig gleich sind. Denn wäre, um ein Beispiel anzuführen, der eine Arm nur um 1 mm länger als der andere, so würden bei einer Armlänge von 200 mm statt des Normalquantums ($^1/_2$ Normalquantums) von 13,024 g nur 12,959 g Zucker abgewogen und eventuell polarisirt werden ($201 : 13{,}024 = 200 : x$). Man würde also 0,065 g Zucker zu wenig abgewogen haben, da nun aber 0,13026 g gleich 1^0 Drehung entsprechen ($0{,}013024 = 0{,}1^0$), so würde eine Minderpolarisation von 0,5 Procent die Folge sein. Es ist ferner anzurathen, schnell zu wägen, um jede Veränderung im Wassergehalte der Zuckerprobe zu vermeiden. Das Normalquantum von 26,048 g in 100 ccm oder 13,024 g in 50 ccm ist in manchen Fällen zu klein; man kann statt dessen, namentlich bei Industrieproducten, um ein besseres Durchschnittsmuster zu bekommen, ein grösseres Quantum benutzen, ein Multiplum des Normalquantums $5 . 26{,}048$ in 500 ccm oder auch $5 . 13{,}024$ in 250 ccm. Da man sich beim Abwägen der Zuckermengen statt der einzelnen Gewichte eines Gewichtssatzes vielfach eines Normalgewichtsstückes von 26,048 resp. 13,024 g bedient, so bedarf es wohl keines weiteren Hinweises, dass solche Normalgewichtsstücke genau 26,048 g resp. die Hälfte wiegen müssen und öfter auf Richtigkeit zu prüfen sind.

Als Lösungsmittel bedient man sich des Wassers; gutes klares Brunnenwasser besitzt dem kostspieligeren destillirten gegenüber keine Nachtheile. Hat man, um die Lösung des Zuckers zu beschleunigen, warmes Wasser benutzt, so muss das Kölbchen nebst Inhalt vor dem Einstellen der Marke auf die Normaltemperatur von 14^0 R. $= 17{,}5^0$ C. abgekühlt werden, einmal weil der Inhalt des Kölbchens nur bei $17{,}5^0$ C. (14^0 R.) genau 100 ccm oder 50 ccm ist, und zweitens, weil auch die Temperatur die Angaben des Saccharimeters selbst beeinflusst. Die Polarisationsröhren sind ebenfalls der wechselnden Zimmertemperatur ausgesetzt. Nach Tuchschmid's[1]) Versuchen ist zwar ein Einfluss der Wärme auf das specifische Drehungsvermögen des Zuckers nicht zu bemerken, aber die beobachtete Ablenkung erleidet Veränderungen. Steigt

[1]) Tuchschmid, Journal f. prakt. Chemie. Neue Folge 2, 235.

die Temperatur, so nimmt die Röhrenlänge zu in Folge der Volumvergrösserung, die Dichte der Zuckerlösung nimmt aber ab. Die erstere Ursache bedingt eine Vermehrung, die letztere eine Verminderung der Ablenkung.

Mategczek[1]) hat mit Zugrundelegung des Ausdehnungscoefficienten des Glases und der Versuche von Gerlach[2]) über die Dichte der Zuckerlösungen bei verschiedenen Temperaturen die betreffenden Veränderungen berechnet. Für die Ventzke-Scheibler'sche Scala giebt er folgende Tabelle:

Mategczek's Tabelle.

Temperatur	Wirkliche Polarisation der bei 17,5 bereiteten Normallösung	1 Grad entspricht Grammen Zucker in 100 ccm Lösung
10	100,17	0,26004
11	100,14	0,26010
12	100,12	0,26016
13	100,10	0,26022
14	100,08	0,26028
15	100,05	0,26034
16	100,03	0,26039
17	100,01	0,26045
17,5	100,00	0,26048
18	99,99	0,26051
19	99,96	0,26057
20	99,94	0,26064
21	99,91	0,26071
22	99,88	0,26078
23	99,85	0,26086
24	99,83	0,26093
25	99,80	0,26100
26	99,77	0,26108
27	99,74	0,26116
28	99,71	0,26124
29	99,68	0,26132
30	99,65	0,26139

[1]) Mategczek, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. 1875, 1877.
[2]) Gerlach, ebendaselbst 1862, 283.

Zeigt z. B. ein Thermometer, welches man nach Beendigung der Polarisation in die im Rohre befindliche Flüssigkeit eintaucht, 22° C., so wäre zur Berechnung des Zuckergehaltes nicht die Constante 0,26048, sondern 0,26078 anzuwenden.

Geschieht das Auflösen der Zuckersubstanz gleich in der von Scheibler empfohlenen Neusilberschale, so ist es selbstverständlich, dass der Inhalt ohne Verlust in das Messkölbchen gebracht werden muss; die Neusilberschale wird durch Ausspritzen mit Wasser vollkommen von den anhängenden Lösungstropfen gereinigt.

Was nun die Messkölbchen von 50 oder 100 ccm Inhalt anlangt, so können dieselben nur nach voraufgegangener Prüfung auf Richtigkeit des Markenstandes in Gebrauch genommen werden; man bewerkstelligt dies am besten durch directes Auswägen der Kölbchen mit destillirtem Wasser. Die käuflichen Kölbchen stimmen selten hinreichend genau, es kommen zuweilen Differenzen bis $\pm$ 2 ccm vom Nennwerthe vor. Auch ist darauf zu achten, dass sich die Marke ziemlich in der Mitte des engen Halses befindet. Vielfach werden Kölbchen in den Handel gebracht, deren Marken sich ganz am unteren oder ganz am oberen Theile des Halses befinden. Beides ist unstatthaft; im ersten Falle können die oben im Halse hängenden Tropfen, sowie die Schwierigkeit der zu entfernenden Schaumblasen die Richtigkeit des herzustellenden Volumens beeinträchtigen; im anderen Falle ist das Durchschütteln des Kölbcheninhalts mit Schwierigkeiten verknüpft. Auch Kölbchen mit weitem Halse sind zu verwerfen, weil die Einstellung nicht hinreichend genau zu beobachten ist. Die Fehlerquelle, welche aus den unrichtig justirten Kölbchen entstehen kann, ist immerhin bedeutend, denn wäre z. B. bei Anwendung von 13,024 g reinen Zuckers nicht zu 50, sondern zu 50,1 ccm gelöst, so würde das Resultat nicht 100, sondern nur 99,8 Proc. betragen ($50{,}1 : 50 = 100 : x$), d. h. jeder Volumfehler von $\pm$ 0,1 ccm ruft im Resultat eine Differenz von $\pm$ 0,2 Proc. hervor.

Nach dem Lösen folgt das Klären der Flüssigkeit. Als Klärmittel bedient man sich hauptsächlich des Bleiessigs, d. i. einer wässerigen Auflösung von basischem Bleiacetat. Letzteres wird in folgender Weise bereitet: Man übergiesst 600 g Bleizucker (neutrales Bleiacetat) und 200 g Bleiglätte (Bleioxyd) mit 2 l Wasser, lässt unter öfterem Umschütteln 12 Stunden an einem warmen Orte stehen, filtrirt darauf und hebt das Filtrat in gut verschlossenen Gefässen auf. Der Bleiessig hat die Eigenschaft, den grössten Theil der die Zuckerlösung verunreinigenden organischen Substanzen meistens in Form von unlöslichen Bleisalzen niederzuschlagen. Je nach der Reinheit der zuckerhaltigen Substanzen bildet sich nach dem Zusatze von wenigen Tropfen Bleiessig ein stärkerer oder schwächerer Niederschlag, welcher alle trübenden Theile mit sich reisst. Bei reineren Producten genügen 4 bis 5, bei unreineren müssen 10 bis 12 Tropfen oder auch mehr angewandt werden; vor einem grossen Ueberschuss hüte man sich, weil sonst leicht Trübung der zu filtrirenden

Flüssigkeit eintritt, welche in dem Entstehen von Bleicarbonat (Anziehen von Kohlenstoffdioxyd aus der Luft) ihre Ursache hat. Zugabe eines Tropfens Essigsäure hebt in den meisten Fällen die entstandene Trübung wieder auf. (Ueber den Zusatz von Bleiessig zu Rübensäften siehe weiter unten.) Nach dem Zusatz von Bleiessig lässt man die Flüssigkeit 10 bis 15 Minuten ruhig stehen, damit die Fällung vollständig vor sich gehe.

Bei unzureichender Wirkung des Bleiessigs kann man einige Tropfen in Wasser gelösten Gerbstoffes zusetzen, doch möchten wir diesen Zusatz nur in Ausnahmefällen anrathen; einmal ist bei Zugabe von Tannin die Vorsicht nöthig, dasselbe auf optische Unwirksamkeit zu prüfen, da viele im Handel vorkommenden Sorten optisch wirksam und aus dem Grunde nicht zu gebrauchen sind; ein andermal erzeugt das Tannin mit dem Bleiessig einen verhältnissmässig sehr grossen voluminösen Niederschlag, welcher nur theilweise der zuckerführenden Substanz entstammt und das Volumen beeinträchtigt.

Ein besseres Klärungsmittel bildet Alaunlösung, mit Bleiessig zusammen der zu entfärbenden Lösung zugesetzt; der sich bildende voluminöse Niederschlag schliesst trübende Stoffe ein. Optische Eigenschaften gehen der Alaunlösung ab, der Niederschlag wird jedoch, sobald er in reichlicher Menge entsteht, ebenfalls eine geringe Fehlerquelle involviren. Zur Aufhebung von Trübungen, weniger zum Entfernen von Farbstoffen, lässt sich mit Erfolg auch das von Scheibler empfohlene Thonerdehydrat (Aluminiumtrihydroxyd) verwenden. Man bereitet dieses durch Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von Aluminiumsulfat oder von Alaun. Durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser reinigt man den erhaltenen weissen gallertartigen Niederschlag und bewahrt ihn als breiartige, in Wasser suspendirte Masse auf.

Nach der Klärung resp. nach dem Zusatz der Klärmittel füllt man das Messkölbchen bis zur Marke auf, indem man aus einer Heberspritzflasche Wasser zufliessen lässt. Die letzten Antheile setzt man behutsam und tropfenweise zu, ohne die Lösung mit der Ausflussspitze der Spritzflasche zu berühren, bis der unterste Bogen des concaven Meniscus die als gerade Linie erscheinende Marke des Kölbchens berührt. Es ist nöthig, dass dieses Auffüllen mit der grössten Exactheit und in bei allen Polarisationen übereinstimmender Weise ausgeführt wird, denn man muss bedenken, dass ein Plus oder Minus von 2 Tropfen nur zu einer geringen Aenderung des Meniscus führt, dass sie aber das Resultat um $\pm$ 0,1 Proc. zu beeinflussen vermögen (40 Tropfen = 1 ccm, 4 Tropfen = 0,1 ccm, ändern das Resultat um $\pm$ 0,2 Proc.). Luftbläschen, welche sich häufig an der Oberfläche der Flüssigkeit bilden und ein genaues Einstellen hindern, werden leicht entfernt, wenn man einen Tropfen Aether hinzufügt oder auch nur etwas Aetherdampf auf die Oberfläche fliessen lässt (Ausfliessenlassen aus der feinen Spitze einer Aetherspritzflasche, welche man mit der Hand erwärmt).

Hat man in dieser Weise das Volumen genau abgemessen, so verschliesst man das Kölbchen mit dem Daumen, schüttelt tüchtig durch, um vollständige Durchmischung zu erzielen, und schreitet dann zur Filtration. Hierbei ist wo möglich der ganze Kolbeninhalt auf das Filter zu bringen; der Trichter muss, um Verdunstung zu vermeiden, mit einer Glasplatte bedeckt werden. Die ersten Antheile des Filtrats sind in der Regel trübe; man lässt sie gesondert ablaufen und fängt erst das klare Filtrat auf. Eine geringe gelbliche oder grünliche Färbung des Filtrats ist ohne wesentlichen Nachtheil. Trichter und Glas für das aufzunehmende Filtrat müssen selbstverständlich absolut trocken sein; ebenso darf das Faltenfilter keinen bemerkbaren Wassergehalt besitzen. Dunkel gefärbte Producte geben aber oft selbst nach der Behandlung mit Bleiessig so rothe oder dunkel gelb gefärbte Filtrate, dass dieselben ohne Weiteres nicht zu polarisiren sind. Manchmal gelangt man zum Ziele, wenn man in einer 100-mm-Röhre polarisirt, in welchem Falle, wie bereits oben erwähnt, das Resultat zu verdoppeln ist. Da sich hier aber jeder Fehler ebenfalls verdoppelt, so ist vom Gebrauch dieser Röhre „halber Länge" thunlichst abzusehen, vielmehr ist zu versuchen das dunkle Filtrat polarisationsfähig zu machen, was durch Entfärbung mit Knochenkohle geschehen kann. Man hält deshalb für dergleichen Fälle eine gepulverte und trockne Knochenkohle vorräthig, dessen Wirkungswerth man aber in Bezug auf die Absorptionsfähigkeit von Zucker durch vorhergegangene Versuche genau zu ermitteln hat. Auf etwa 30 ccm des gefärbten Filtrats nimmt man eine den Vorversuchen entsprechende Menge, circa 3 bis 4 g Knochenkohle, bringt Flüssigkeit und Kohle in einem Kölbchen zusammen, schüttelt tüchtig und filtrirt über ein trocknes Faltenfilter; die ablaufende Flüssigkeit ist meistens wasserhell und zur Polarisation geeignet. Es ist jedoch nicht ausser Acht zu lassen, dass zu dem ermittelten Drehungsbetrage derjenige hinzuzufügen ist, welcher nach den Vorversuchen als von der Kohle absorbirt gefunden worden ist.

Die so vorbereitete Lösung giesst man aus dem Bechergläschen langsam, ohne Blasen zu erzeugen, in die schräggehaltene Beobachtungsröhre, welche rein, trocken und an der einen Seite geschlossen sein muss, schiebt dann ein Deckgläschen derartig von der Seite darüber, dass die Flüssigkeit glatt abgestrichen und jede Luftblase im Innern sorgfältigst vermieden wird. Man schraubt den Schraubenkopf auf und legt die Röhre in den vorschriftsmässig erleuchteten Apparat. Macht sich ein Drehen und Schwenken bemerkbar und ist längeres Liegenlassen der Röhre im Apparat nöthig, ehe es möglich wird Farbengleichheit zu erzeugen, so ist dies ein Beweis für ein ungenügend gemischtes Filtrat. Häufig rührt dies daher, dass das Rohr vor dem Einfüllen der Lösung feucht war. Will man ein vollständiges Austrocknen desselben vermeiden, so kann man selbst durch mehrmaliges Eingiessen der zu polarisirenden Flüssigkeit und wieder Ausgiessen derselben diesem Uebelstande ausweichen. Häufig giebt die Beschaffenheit des Deckgläschens zu einer

Fehlerquelle Veranlassung. Wenn diese durch zu starkes Anschrauben eine Pression erleiden, so nehmen sie die Eigenschaft an, den polarisirten Lichtstrahl abzulenken, namentlich wenn in Folge schlechter Kühlung Spannungen in der inneren Glasmasse vorhanden sind. Der hieraus entspringende Fehler kann relativ gross sein; so fand Scheibler Deckgläschen, welche das Resultät um 2 Proc. alterirten. Es ist deshalb nöthig, sich von ihrer Güte vor dem Gebrauche zu überzeugen. Eine noch weit wichtigere Prüfung hat man vorzunehmen in Bezug auf die Länge der Polarisationsröhren, da diese das Resultat insofern beeinflusst, als sie als absolute Grösse in die Rechnung eingeführt wird. In den meisten Fällen bedient man sich, wie schon angeführt wurde, der 200-mm-Röhre, bei verdünnten Lösungen wird bisweilen die 400-mm-Röhre, selten aber die 100-mm-Röhre gebraucht. Wie gross ein von unrichtiger Rohrlänge herrührender Fehler werden kann, zeigt folgendes Beispiel: Wäre die 200-mm-Röhre nur um $^1/_2$ mm zu kurz, so würden 13,024 g Zucker, in 50 ccm gelöst, nicht 100° drehen, sondern nur 99,75°, das Resultat würde daher um $^1/_4$ Proc. zu niedrig sich ergeben. Wäre in gleicher Weise ein 100-mm-Rohr um denselben Betrag zu kurz, so würde sich der Fehler verdoppeln, und das Resultat sogar um $^1/_2$ Proc. zu niedrig gefunden werden.

Nach Scheibler's [1]) Vorschlag misst man zur Controle die käuflichen 200-mm-Röhren (auch 100 mm) durch runde, mit geraden Endflächen versehene Messingstäbe, welche genau die Länge von 200 mm (oder 100 mm) besitzen. Man schiebt den Stab mit der Vorsicht, dass er nicht schief zu liegen kommt, in die an einem Ende mit der Deckplatte verschlossene Röhre ein; beim Anschieben des anderen Deckgläschens darf dieses nun nicht anstossen, und ebenso darf der Stab in der ganz geschlossenen Röhre beim Bewegen kein Klappern vernehmen lassen. Es ist gut, wenn die Röhren bis auf 0,1 mm genau sind (einen Apparat zum Messen der Röhren hat der Mechanikus Feldhausen in Aachen construirt; derselbe findet sich in Landolt's Monographie Seite 126 abgebildet).

Die Polarisation führt man nun in dem vorschriftsmässig geprüften Polarisationsapparat aus.

3) *Die Inversionsmethode.* Diese Methode der Zuckerbestimmung ist, wie schon oben bemerkt wurde, auf der Eigenschaft des Invertzuckers gegründet, aus alkalischer Kupferoxydlösung — sogenannter Fehling'scher Lösung — durch Reduction Kupferoxydul zu fällen.

Die Menge des auf diese Weise ausgeschiedenen Kupferoxyduls gilt als Maass für die Menge des vorhanden gewesenen Zuckers.

---

[1]) Scheibler, Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie, 1876, 226; 1874, 786.

Obwohl diese Methode zunächst nur eine quantitative Bestimmung des Invertzuckers möglich macht, so gestattet sie doch auch den Rohrzucker, die Saccharose, quantitativ zu bestimmen, sobald man denselben vor der Behandlung mit Fehling'scher Lösung in Invertzucker umgewandelt hat.

Die Ueberführung von Rohrzucker in den sogenannten Invertzucker, d. i. ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen Dextrose und Lävulose,

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lävulose}}{C_6H_{12}O_6},$$

gelingt am sichersten durch Erhitzen verdünnter Rohrzuckerlösungen auf 100° C. unter Zusatz von geringen Mengen Mineralsäuren. Die Bedingungen für den glatten Zersetzungsprocess hat Nicol [1]) zuerst näher festgestellt; Soxhlet [2]) hat dieselben im Wesentlichen bestätigt (Concentration des Säurezusatzes und Erhitzungsdauer). — Soxhlet stellte Lösungen dar, welche in 100 ccm 1 g oder $^1/_2$ g Invertzucker enthielten, und verfuhr folgendermaassen: 9,5 g Rohrzucker wurden in 700 ccm heissem Wasser gelöst, mit 100 ccm $^1/_5$-Normalsalzsäure (enthaltend 0,72 g Chlorwasserstoff) versetzt; die Lösungen wurden 30 Minuten lang auf dem Wasserbade bei 100° erhalten und dann mit titrirter Natronlauge genau neutralisirt und zu 1000 resp. 2000 ccm aufgefüllt. An diese Bedingungen muss man sich bei Umwandlung der Saccharose anlehnen, und zur Titerstellung der Fehling'schen Lösung muss man genau nach Soxhlet's Vorschrift verfahren. Bei längerem Erhitzen der oben erwähnten Lösung nimmt das Reductionsvermögen des Invertzuckers ab, wahrscheinlich durch Bildung von Lävulinsäure aus der Lävulose.

Den Rohrzucker zur Darstellung der reinen Invertzuckerlösung bereitet man sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren von Handelsraffinade aus Wasser und Trocknen bei 50° im Vacuum über Chlorcalcium. Ein Reinigen des käuflichen Zuckers gelingt auch durch Umkrystallisiren aus 80procentigem Alkohol. Die Fehling'sche Lösung, welche zur Titerstellung dienen soll, muss frisch bereitet sein; Bereitungsmethode siehe S. 675.

Den Titer stellt man für die Kupferflüssigkeit fest mit der reinen Invertzuckerlösung und verfährt dabei genau, wie beim Traubenzucker S. 678 ausführlich beschrieben ist.

Der Invertzucker besitzt ein anderes Reductionsvermögen wie der Traubenzucker. Soxhlet fand, dass 0,5 g Invertzucker in einprocentiger Lösung 101,2 ccm Fehling'sche Lösung unverdünnt, 0,5 g in einprocentiger Lösung 97,0 ccm Fehling'sche Lösung + 4 Vol. Wasser reducirten; das Reductionsverhältniss schwankt also zwischen 1 : 10,12 bis 1 : 9,7. Hierbei ist noch zu bemerken, dass Verdünnung der Kupfer-

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie, 14, 176.
[2]) Journal für praktische Chemie, 1880, Nr. 7 u. 8.

und Zuckerlösung das Reductionsverhältniss erniedrigt, Kupferüberschuss dasselbe aber erhöht.

Man sieht daraus, dass man vor allen Dingen unter denselben Verhältnissen bei der Ausführung arbeiten muss, welche bei der Titerstellung obwalteten. Die durch Titration gefundenen Reductionswerthe mit Invertzucker sind rein empirische und gelten nur für eine ganz bestimmte Concentration der Kupfer- und Zuckerlösung.

Die Ausführung des Versuchs ist beim Traubenzucker beschrieben. Aus der Kupfermenge ist der Gehalt an Invertzucker und aus diesem durch Multiplication mit 0,95 die Menge der Saccharose zu berechnen.

Rohstoff. Zuckerrüben. *Uebersicht.* Die Werthbestimmung erstreckt sich in erster Linie auf die quantitative Ermittelung des Zuckergehalts. Da für den Fabrikanten die Rübe nur schlechthin aus Mark und Saft — oder Wasser und Trockensubstanz — besteht, so ist es erforderlich, die Mengen beider zu ermitteln. Im Safte wird die Trockensubstanz, sowie Zucker- und Nichtzuckergehalt festgestellt; aus dem Verhältniss dieser beiden Grössen leitet man den Werth einer Rübensorte ab.

Was die allgemeinen Vorbereitungen zu diesen Untersuchungen anlangt, so ist hervorzuheben, dass die Untersuchung einer einzelnen Rübe nie zu einem begründeten Urtheil über eine grössere Quantität berechtigt, da die einzelnen Individuen im Saft-, Zuckergehalt etc. bedeutend von einander abweichen. Man wird also gut thun, stets eine grössere Anzahl Rüben gemeinschaftlich zu untersuchen. Die Rüben müssen zu dem Ende von den anhängenden Schmutztheilen durch Wasser befreit und derartig geköpft werden, wie dies im grossen Fabrikbetriebe geschieht (d. h. der grüne Blattansatz muss vollständig entfernt sein). Man ermittelt dann das Durchschnittsgewicht.

Bestimmung des Wassers, der Saftmenge und des Markgehalts der Rüben. Wasser und Trockensubstanz. — Um die Gesammtmenge des in den Rüben enthaltenen Wassers zu finden, schneidet man aus der Mitte einige Stücke (etwa 50 g) heraus, welche genau gewogen und in dünne Scheiben geschnitten werden; diese werden auf einer flachen Schale langsam anfangs bei 80° C., dann bei 100 bis 110° C. bis zu constantem Gewicht getrocknet. Die höhere Temperatur darf erst dann angewandt werden, wenn die Scheiben fast ganz trocken sind; dieselben dürfen ihre weisse Farbe dabei nicht ändern. Der Gewichtsverlust ist der Wassergehalt, der Rückstand ist die Trockensubstanz der Rübe (Mark + Saftrückstand).

Saft und Mark. Die Saftmenge und mit dieser zugleich die Markmenge bestimmt man meistens auf indirectem Wege nach den von Grouven und Stammer angegebenen Formeln $x = \frac{100\,(100 - a)}{(100 - b)}$. In dieser Formel bezeichnet x den Saftgehalt der Rübe, a den Trockengehalt

der ganzen Rübe, b den Trockengehalt des Rübensaftes. (Bestimmung des Trockengehaltes des Rübensaftes siehe weiter unten. Fleischer und K. Müller haben, da die Austrocknung des zuckerreichen Rübensaftes Schwierigkeiten bereitet und nie vollständig gelingt, vorgeschlagen, den Safttrockengehalt deshalb nicht direct zu bestimmen, sondern aus Menge und Trockengehalt des zum Pressen verwandten Materials und des Pressrückstandes zu berechnen.)

Die Markbestimmung kann auch direct ausgeführt werden. Dies geschieht durch vollständiges Auslaugen eines gewogenen zum Brei zerriebenen Rübenstückes mit Wasser und durch Gewichtsermittelung des bei 100° bis 110° getrockneten Rückstandes. Die Differenz zwischen dem gefundenen Werthe und 100 ergiebt den Saftgehalt der Rübe oder richtiger den Gehalt an in Wasser löslichen Theilen. Die Methode rührt von H. Schultze und E. Schulze her und ist zuverlässig.

Man wägt den Rübenbrei (circa 20 g), welcher möglichst fein und von gröberen Stücken ganz frei sein muss, schnell ab, bringt ihn ohne Verlust in ein Becherglas und lässt ihn mit einer reichlichen Menge Wasser (200 ccm) 20 bis 30 Minuten lang in Berührung. Nach Ablauf dieser Zeit saugt man mittelst eines Filters von Schiessbaumwolle, oder nach dem Vorschlage von Frühling und Schulz mittelst eines Filzfilters die dunkle Flüssigkeit ab. Ist der Rückstand trocken, so wird neues Wasser aufgegeben; man macerirt so lange wie noch lösliche Stoffe an das Wasser abgegeben werden; zuletzt wird heisses destillirtes Wasser angewandt. Nach dem Absaugen bringt man den vollständig farblosen Rückstand auf ein gewogenes Filter, trocknet und wägt ihn. Die Filzfilter sind nur vergrösserte Auswaschröhren, wie solche beim Scheibler'schen Rendementverfahren angewandt werden (siehe dasselbe).

Die unten erweiterte ($1^1/_2$ cm) Röhre trägt einen Filzpfropf von feinem Clavierfilz; man verbindet sie mit einem Recipienten, welcher wiederum mit einem Bunsen'schen Aspirator in Verbindung steht.

Das ausgewaschene und getrocknete Mark muss vollkommen farblos sein; im Papier darf sich kein gefärbter oder klebriger Rand zeigen, andernfalls ist der Rückstand von Neuem mit heissem destillirten Wasser zu extrahiren. Das Trocknen ist beendet, sobald Gewichtsverlust nicht mehr eintritt. Der Rückstand ist als Mark auf Procente zu berechnen. Vielfach verascht man den Rückstand sammt Filter im Platintiegel und bringt das Gewicht des unverbrennlichen Rückstandes, welcher oft aus Sandkörnchen oder unorganischen Salzen besteht — abzüglich des Gewichts der Filterasche —, in Abzug. (Veraschung ist jedenfalls anzurathen, sobald Markgehalt bei der Trocknung über Durchschnittsmenge von 4 Proc. gefunden und auf eventuelle Beimengungen von Sandkörnchen etc. zu schliessen wäre.) Der Gehalt der Rübe an Mark liegt um 4 Proc. herum; die Saftmenge der Rübe beträgt daher etwa 96 Proc., welche Zahl man als der Wirklichkeit sehr nahe kommend, praktischen Berechnungen zum Grunde zu legen pflegt.

Den Saft selbst gewinnt man am einfachsten durch Zerreiben der ganzen oder getheilten Rüben und durch Auspressen des so erhaltenen Breies. (Ist eine grössere Rübenmenge vorhanden, so nimmt man von jeder Rübe nur ein Viertel, indem man dieselben durch zwei Längsschnitte vom Kopfe bis zum Schwanze theilt.) Den Brei stellt man auf einer Handreibe oder einer Reibemaschine dar; er muss fein und frei von gröberen Stücken und Schwarten sein. Derselbe wird gut durchgemischt und in einem wollenen Tuche mit einer kräftig wirkenden Spindelpresse abgepresst; je feiner der Brei und je stärker der Druck, desto grösser ist die Ausbeute an Presssaft. Da der zuerst abgelaufene Antheil des Saftes mit dem später abgepressten differirt, so ist es nöthig, nach dem Pressen den Saft ordentlich zu durchmischen. Hierauf befreit man denselben von der Pülpe (Fasern), indem man ihn durch ein kleines leinenes Tuch oder durch ein Filter von Messingdraht, welches auf einem Glastrichter sitzt, giesst. Man ermittelt nun die Temperatur des Saftes und bringt denselben eventuell durch Erwärmen mittelst heissen Wassers auf die Normaltemperatur von 14° R. (17,5° C.). Darauf wird das specifische Gewicht bestimmt entweder nach einer der oben beschriebenen Methoden oder durch directe Spindelung; ferner wird durch Polarisation sein Zuckergehalt ermittelt. Ueber alle diese Operationen siehe unter Betrieb bei Rübensaft. Die procentische im Safte gefundene Zuckermenge rechnet man auf Rüben, zu 96 Proc. Saft angenommen, um; wenn z. B. im Safte 13 Proc. Zucker gefunden wären, so würde die Rübe in Wirklichkeit nur 12,48 Proc. Zucker enthalten ($100 : 13 = 96 : x$). Zur Werthschätzung der Rüben ist es allerdings nöthig, neben dieser Polarisation des Saftes noch einige nähere Relationen der im Safte enthaltenen Stoffe anzugeben, die wir hier nur kurz anführen wollen (wir verweisen auf Rübensaft unter Rubrik „Betrieb", wo ausführlich über diese Beziehungen die Rede ist). Zur Werthschätzung der Rüben ist es nöthig, den Trockensubstanzgehalt des Saftes anzugeben. Ist derselbe direct durch Eintrocknen gefunden, so ist es der wirkliche; ist derselbe nur durch Spindelung ermittelt, so ist es der scheinbare Trockensubstanzgehalt; man bezeichnet diesen zugleich mit den Saccharimeterangaben und sagt deshalb: ein Saft spindelt 15° Brix, d. h. seine Trockensubstanz beträgt in 100 Theilen 15 Theile. Wäre nun derselbe Saft zu 13 Proc. Zuckergehalt gefunden, so bezeichnet man die Differenz zwischen der Trockensubstanz und dem wirklichen Zuckergehalt mit dem Namen „Nichtzucker"; in dem erwähnten Falle hätte der Saft also noch 2 Proc. fremde Stoffe gelöst enthalten. Der Saft wird um so reiner sein, einen je grösseren Antheil der Zucker ausmacht; man berechnet deshalb gleich die Menge Zucker auf 100 Theile der Gesammtmenge (Trockensubstanz) und nennt die Zahl, welche dieses Verhältniss ausdrückt, den Quotient (Zuckerquotient, Reinheitsquotient) oder Reinheitsfactor. Dieser Reinheitsquotient bezieht sich also stets auf 100 Theile der Trockensubstanz und ist als scheinbarer, wenn nur Spindelanzeige, als

wirklicher zu bezeichnen, wenn die wirkliche Trockensubstanz zu Grunde liegt. Ein Saft mit 15° Brix und 13 Proc. Zucker hätte also 2 Proc. Nichtzucker und einen scheinbaren Quotienten von 86,6 ($15 : 13 = 100 : x$). (Ueber Nichtzucker, Aschenquotient etc. siehe bei Rübensaft unter „Betrieb".) Da nun die Rüben ihrem Werthe nach von oben genannten Zahlen aus zu beurtheilen sind (vom absoluten Zuckergehalt und von der Reinheit), so kann man die Werthigkeit derselben durch eine Zahl (Stammer'sche Werthzahl) ausdrücken, welche durch Multiplication dieser beiden Grössen und Division durch 100 (der Abkürzung halber) gefunden wird; im angenommenen Falle wäre daher 13 die Werthzahl $\left(\frac{15 \cdot 86{,}6}{100}\right)$.

Scheibler's Verfahren. In jüngster Zeit hat jedoch Scheibler ein Verfahren bekannt gemacht, welches gestattet, den Zuckergehalt der Rübe direct zu finden, ohne eine Saftbestimmung vorzunehmen. Scheibler laugt den Zucker der Rüben in einem von ihm construirten Apparate mit Alkohol aus. (Das Verfahren ist unter dem Titel: „Verfahren der Auslaugung von Zucker und Apparat zur Auslaugung von Stoffen überhaupt" im Deutschen Reiche patentirt, 2. Mai 1878.) Ausführliche Mittheilungen über diese Methode und Beschreibung des Apparates giebt Scheibler in seiner neuen Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie II, 1. Zur Ausführung des Verfahrens dient der nebenstehend abgebildete Apparat. Fig. 136 zeigt denselben in vollständiger Zusammensetzung, Fig. 137 und 138 zeigen die Theile *A* und *B* in vergrössertem Maassstabe. Der Apparat besteht aus einem Extractionsapparat *AB*, welcher unten mit einem Messkölbchen und oben mit einem Rückflusskühler (*D*) durch gut schliessende Stöpsel verbunden ist. Der Extractionsapparat selbst besteht aus zwei im oberen Theile sorgfältig in einander geschliffenen Glasröhren *A* und *B*. Die innere Röhre (*A*) läuft in eine unten schräg abgeschliffene Spitze aus und ist bei *a* lose mit einem durchlässigen Stoffe (Asbest, Glaswolle, Baumwolle, Filzschälchen etc.) verschlossen; dieselbe dient zur Aufnahme der zu extrahirenden Substanz, des Rübenbreies. Die Röhre *A* hat im oberen Theile, unterhalb der Stelle, wo sie in *B* eingeschliffen ist, seitlich zwei oder mehrere kleine 5 bis 6 mm weite Oeffnungen *oo* zum Eindringen des Alkoholdampfes. Die Röhre wird bis nahe an die Oeffnungen *oo* mit der Substanz angefüllt. Bei der Ausführung der Operation verfährt man so, dass man in das mit Filzfilter (*a*) verschlossene Rohr *A*, welches vorher tarirt ist, mittelst eines aufgesetzten Trichters Rübenbrei einbringt, was leicht durch Hinabschieben mit einem Glasstabe zu bewerkstelligen ist. Man füllt nur bis *oo* und wägt das Rohr mit dem Rübenbrei von Neuem; auf diese Weise erfährt man die angewandte Menge desselben. Der Apparat wird zusammengesetzt, nachdem das Kölbchen *C* mit Alkohol gefüllt ist (der Alkohol kann auch mit Hülfe einer Pipette durch das mittlere Rohr des Rückflusskühlers eingebracht werden, indem derselbe langsam die Substanz in *A* durchtränkend nach *l* tropft). Der Alkohol in *l* wird nun auf einem Sand- oder Wasserbade

ins Kochen gebracht, während man gleichzeitig durch den Rückflusskühler kaltes Wasser strömen lässt. Die Dämpfe steigen aus *C* zwischen

Fig. 136.

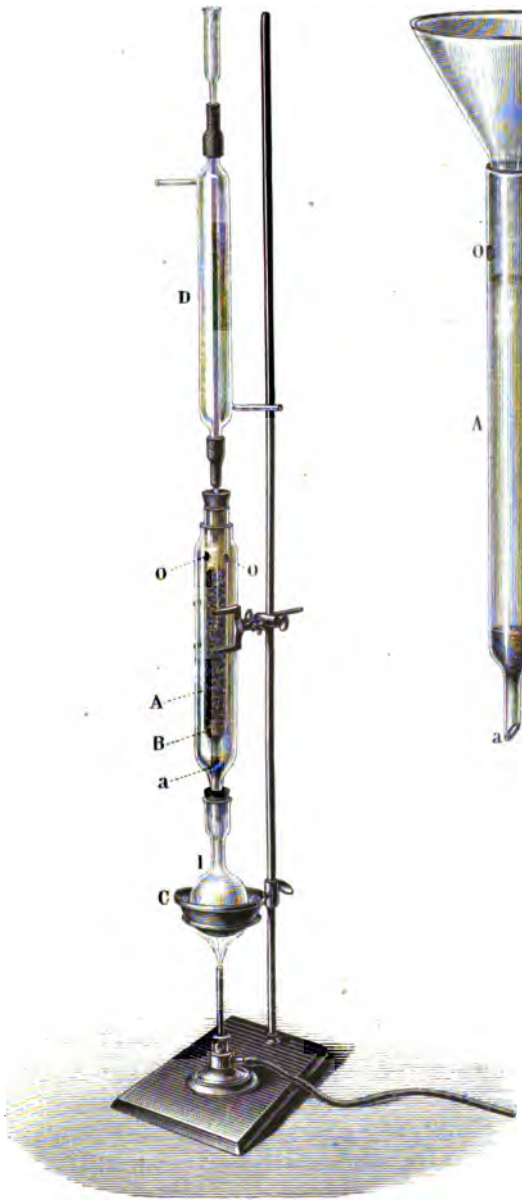


Fig. 137.

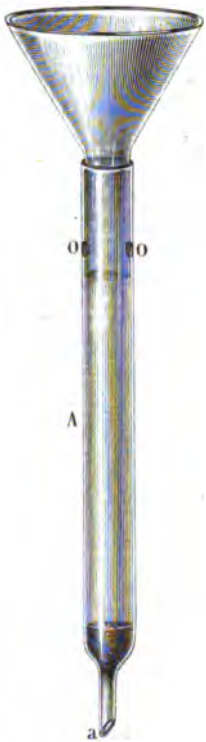
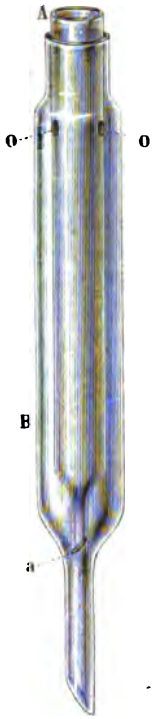


Fig. 138.



A und *B* empor, die Substanz gleichzeitig auf die Siedetemperatur des Alkohols erwärmend, und gelangen durch die Oeffnungen *oo* in den Rückflusskühler *D*, um hier verdichtet zu werden; der Alkohol tropft nun auf die Substanz in *A* zurück, extrahirt diese und gelangt durch das Filzfilter *a* nach *l* zurück. Für den Rübenbrei genügt ein $^3/_4$stündiges Kochen. Nach Beendigung der Extraction entfernt man die Flamme und überlässt den Apparat sich selbst, bis sämmtliche in *A* noch vorhandene Flüssigkeit in das Kölbchen *C* getropft ist. Den Kölbcheninhalt kühlt man darauf bis zur Normaltemperatur ab, was durch Eintauchen in kaltes Wasser beschleunigt werden kann, setzt einige Tropfen Bleiessig (oder ein anderes Klärmittel) zu und füllt mit Wasser zur Marke (50 oder 100 ccm) auf, filtrirt und polarisirt in bekannter Weise. Scheibler empfiehlt 20 bis 25 g Rübenbrei zu nehmen und 25 ccm Alkohol von 90 bis 94 Proc. Tralles (0,8339 bis 0,8201 specif. Gew.), so dass nach beendeter Extraction und nach der Auffüllung des Kölbchens mit Wasser bis zur Marke (50 ccm) der vorhandene Zucker in *C* in einem verdünnten Alkohol von 30 bis 40 Proc. Tralles gelöst ist. Wendet man das halbe Normalgewicht 13,024 g an und füllt zu 50 ccm auf (oder 26,048 g und 100 ccm), so findet man an der Scala direct die Gewichtsprocente Zucker in der Rübe; wendet man aber kein bestimmtes Normalgewicht an, so muss der Gehalt durch Rechnung ermittelt werden nach der Gleichung $x = \frac{26{,}048 \,.\, P}{G}$ (P = Polarisationsgrade, G = Gewichtsmenge). (Empfehlenswerth ist, die Rechnung vorzunehmen, da es schwierig ist ein genaues Normalquantum Rübenbrei abzuwägen, welches dem wirklichen Durchschnittsmuster entspricht, weil der Brei leicht Saft abgiebt und dadurch zuckerärmer wird.)

Das nach der Extraction in der Röhre *A* zurückbleibende, mit Alkohol durchtränkte Rübenrohmark kann in der Röhre mittelst Durchsaugung eines trocknen Luftstromes getrocknet und dann gewogen werden. Scheibler fand für normale Rüben 4 bis 4,5 Proc. Rübenrohmark. Ganz abweichende Resultate fand derselbe aber für die Saftmenge der Rüben gegenüber den bisherigen Annahmen. Die Saftmenge der Rüben ermittelt Scheibler ebenfalls auf indirectem Wege nach der Formel $100 \frac{z}{Z} = S$. Hierzu ist nöthig den Brei mittelst einer starken Spindelpresse abzupressen und den Saft auf gewöhnliche Weise zu polarisiren. In der Formel bedeutet S die Saftmenge in Procenten, z den durch alkoholische Extraction des Rübenbreies, Z den durch Polarisation des Rübensaftes gefundenen Zuckergehalt. Scheibler fand bei Zugrundelegung der letztgenannten Formel nur eine Saftmenge von circa 90 Proc. in den Rüben, und ist deshalb der Ansicht, dass das Mark nicht als Anhydrid, sondern als Hydrat aufzufassen sei; das Hydratwasser des Markes finde sich halb gebunden und lose vor, wie das Krystallwasser der Salze; es sei daher für dieses Hydratwasser des Rübenmarkes der

Name Colloidwasser wohl passend. Nach Scheibler ist die mittlere Zusammensetzung der Rüben folgende: 4,7 Proc. Rohmark, 5,0 Proc. gebundenes, zuckerfreies Wasser (Colloidwasser) und 90,3 Proc. zuckerführendes Wasser (Saft).

Wie aus Vorstehendem erhellt, gestattet Scheibler's Verfahren zwar die directe Ermittelung des Zuckergehaltes der Rüben, giebt jedoch über die Qualität des Saftes der Rübe und in Folge dessen über die Qualität der Rübe selbst keinen Aufschluss; deshalb ist, falls zugleich auf die Qualität Rücksicht genommen wird, der Rübensaft nach der vorhin beschriebenen Methode zu untersuchen und die eventuelle Reinheit des Saftes zu ermitteln.

Neuerdings hat Scheibler seinen Apparat dadurch vervollkommnet, dass anstatt der gläsernen Auslaugeröhren *A* und *B* und der Kühlröhren solche von Metall angewandt werden [1]). Die Auslaugeröhre *A* ist oben in die Umhüllungsröhre *B* luftdicht eingepasst und durch einen Bajonetverschluss darin befestigt. Die inneren Flächen der Röhren sind, soweit sie mit den Dämpfen der Lösungsmittel in Berührung kommen können, gut verzinnt (oder versilbert). Die innere Röhre *A* trägt an der unteren Spitze ein kleines Metallsieb *a*, auf welches eine filtrirende Substanz gelegt werden kann. Die Spitze der Röhre *A* selbst ist entweder an der Röhre ein- für allemal befestigt, oder mit Hülfe eines Bajonetverschlusses mit ihr verbunden, so dass die Spitze behufs leichterer Entleerung und Benutzung der Röhre abgenommen werden kann.

Die Kühlröhren *D*, innen ebenfalls verzinnt, sind in der Bodenfläche des Kühlkastens *K* fest eingeschraubt und verlöthet, so zwar, dass die untere Spitze der Röhre *D* unterhalb des Bodens des Kasten *K* hervorragt. Diese hervorragende Spitze steht mit der Auslaugeröhre *A* durch ein Zwischenstück *d* aus Glas mit Hülfe von Stöpseln aus Gummi oder Kork in Verbindung. Dieses Zwischenstück gestattet beobachten zu können, ob aus der Kühlröhre *D* condensirtes Zuckerlösungsmittel auf die auszulaugende Substanz in *A* zurücktropft oder nicht. Der Wasserbehälter *K* ruht auf der Säule *S*, welche mit der Bodenplatte fest verbunden ist. Die Bodenplatte besitzt seitlich die erforderlichen Stative zum Befestigen und Tragen der Sand- (Metall- etc.) Bäder für die Kochkölbchen *C*. Durch diese seitlichen Stative werden gleichzeitig die Röhren *AB* gegen die Kühlröhren *D* eingespannt und fest gehalten. Der Wasserbehälter hat eine solche Capacität, dass das darin enthaltene Wasser zur Condensation der Dämpfe von mehreren Versuchen ausreicht. Der Apparat ist in der Zeichnung zur gleichzeitigen Ausführung von zwei Versuchen dargestellt; derselbe kann auch für eine grössere Anzahl eingerichtet werden. Fig. 139 (a. f. S.) zeigt den Apparat in der Vorderansicht und zwar zur rechten Hand im Durchschnitt, Fig. 140 (a. f. S.) in der Seitenansicht.

---

[1]) Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie, III, 242. Deutsches Reichspatent Nr. 7453.

Fig. 139. Fig. 140.

Hülfsrohstoff. Kalkstein und Aetzkalk. Von den Stoffen, welche in grosser Menge bei der Darstellung des Zuckers gebraucht werden, steht in erster Linie der Kalk. Dieser wird bei der Fabrikation in grosser Menge dem Safte als Aetzkalk zugesetzt (1 bis 3 Proc. vom Gewicht der Rüben), in Folge dessen muss man über die Güte desselben vollständig Aufschluss haben, um nicht dem Safte eventuell Stoffe zuzuführen, welche schädlich für die Fabrikation wirken. Der Aetzkalk wird von den Fabriken in Kalköfen selbst gebrannt; als Rohmaterial dient der Kalkstein. Das beim Glühen entweichende Kohlendioxyd wird aufgefangen, gereinigt und zur Saturation des Scheidesaftes verwendet.

Kalkstein (kohlensaurer Kalk, Calciumcarbonat). Derselbe kommt natürlich durch verschiedenartige Beimengungen verunreinigt und deshalb von sehr wechselnder Zusammensetzung vor; er wird um so reiner sein, je mehr Calciumcarbonat er enthält, und je reiner er ist, desto geeigneter ist er für die Zwecke der Zuckerfabrikation. Die Kalksteine enthalten neben Calciumcarbonat wechselnde Mengen Magnesiumcarbonat, Calciumsulfat, Eisenoxyd, Alkalien, Thon, Sand, organische Substanzen etc. Direct schädlich für die Fabrikation ist ein grösserer Gehalt an Calciumsulfat und an Alkalien; in Folge dessen sind Kalksteinsorten mit 0,5 Proc. Calciumsulfat und 0,3 bis 0,5 Proc. Alkalien nicht zu verarbeiten; unlösliche Substanzen, welche nicht schaden, aber als unnützer Ballast zu betrachten sind, sollten in grösserer Menge als 10 Proc. nicht vorhanden sein. Im Allgemeinen ist nahe Lage eines Kalksteinbruches und Preis maassgebend für die Wahl des Kalksteins. Die Untersuchung erstreckt sich somit in erster Linie auf Ermittelung des Gehaltes an Calciumcarbonat, Calciumsulfat und an Alkalien; in zweiter Linie ist zu prüfen auf Eisenoxyd und Thonerde, auf Sand und Thon (unlöslicher Rückstand: Siliciumdioxyd und Aluminiumsilicat).

1) Bestimmung des Calciumcarbonats. Der Gehalt an diesem lässt sich genau auf gewichtsanalytischem, annähernd auf volumetrischem Wege ermitteln. Die üblichsten und am schnellsten ausführbaren Methoden beruhen auf der Ermittelung des im Kalkstein vorhandenen Kohlendioxyds. Ja diesen Methoden wäre unbedingt vor der gewichtsanalytischen der Vorzug zu geben, wenn nicht das Resultat durch das von fremden Carbonaten herrührende Kohlendioxyd beeinflusst würde. Viele Kalksteine, namentlich die dolomitischen Kalke, enthalten Magnesiumcarbonat oft in bedeutender Menge; in diesem Fall muss der Kalkstein gewichtsanalytisch untersucht werden. Sind jedoch nur geringe Mengen Magnesiumsalze zugegen, so vernachlässigt man deren Menge und bedient sich nichtsdestoweniger der volumetrischen Methode.

a) *Gewichtsanalytische Methode.* 5 g feingepulverter Kalkstein werden mit Wasser angefeuchtet und mit etwa 50 ccm reiner Salzsäure in einem Becherglase vorsichtig übergossen; man bedeckt dasselbe mit einer Glasplatte um Verspritzen zu vermeiden. Schäumt die Masse stark,

so setzt man etwas Aether hinzu. Die Lösung wird dann einige Minuten gekocht, mit Wasser verdünnt und vom ungelösten Rückstande, welcher mit heissem Wasser gut ausgewaschen wird, abfiltrirt. Das Filtrat verdünnt man mit Wasser auf 500 ccm, erhitzt 100 ccm dieser Flüssigkeit im Becherglase zum Sieden und versetzt mit Ammonhydroxyd bis zur schwach alkalischen Reaction, um Eisen und Aluminium auszuscheiden. Man filtrirt heiss vom Niederschlage ab, wäscht aus, säuert das Filtrat mit Essigsäure schwach an und fällt den Kalk heiss mit einer Lösung von Ammoniumoxalat. Der abfiltrirte Niederschlag von Calciumoxalat wird ausgewaschen, getrocknet, im Platintigel schwach geglüht und als Calciumcarbonat gewogen. (Siehe Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse.)

b) *Bestimmung aus dem Volum des abgeschiedenen Kohlendioxyds.* Man führt die Bestimmung schnell und genau mit dem unter Knochenkohle näher beschriebenen Scheibler'schen Apparat zur Ermittelung des Kohlendioxyds in der Knochenkohle (S. 736) aus. Man nehme 0,3 bis 0,5 g des fein zerriebenen Kalksteinpulvers und verfahre genau wie S. 737 beschrieben ist. Da die Graduirung des Scheibler'schen Messrohres nur 25 Grade (= 100 ccm) umfasst, so ist es geboten, in Hinsicht auf den hohen Calciumcarbonatgehalt der Kalksteine nur kleine Mengen der gleichmässig gemischten Probe zu nehmen. Zum abgelesenen Gasvolum hat man $0{,}2^0$ (= 0,8 ccm) hinzuzuaddiren, als denjenigen Betrag Kohlendioxyd, welcher bei der Zersetzung von der Salzlösung verschluckt wird. Scheibler hat eine Tabelle (s. folgende Seite) berechnet, nach welcher aus dem Volum des gefundenen Kohlendioxyds unter Berücksichtigung der Temperatur die Menge Calciumcarbonat, welche im abgewogenen Quantum Kalkstein vorhanden war, gefunden wird.

Das Calciumcarbonat kann auch aus dem Gewicht des abgeschiedenen Kohlendioxyds bestimmt werden; es dienen hierzu die bekannten Apparate (Will und Fresenius etc.), wie solche in Fresenius' Handbuch 6. Aufl. §. 139 ausführlich beschrieben sind.

2) Bestimmung des Gehaltes an Kieselsäure und Thonerdesilicaten. Der unter 1.a. erhaltene, in Salzsäure unlösliche Rückstand wird auf dem Filter sorgfältig mit heissem Wasser ausgesüsst, getrocknet, geglüht und gewogen. Nach Abzug der Filterasche repräsentirt der Glührückstand das in Salzsäure Unlösliche (meistens aus Siliciumdioxyd und Thonerdesilicaten bestehend).

3) Bestimmung des Eisen- und Aluminiumgehaltes. Ein Theil der salzsauren Lösung wird mit Ammoniak in der Siedehitze behandelt. Der entstehende flockige, braun gefärbte Niederschlag wird heiss und möglichst schnell auf ein Filter gebracht, um nicht Calciumcarbonat durch das Kohlendioxyd der Luft mit in den Niederschlag zu bekommen, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Das Ge-

Tabelle zur Berechnung des Gewichts an Calciumcarbonat aus dem Volum des Kohlendioxyds nach Scheibler.

Abgelesenes, um 0,2 vergrössertes Volum ccm	Bei den Temperaturen (nach Cels.):														
	14° g	15° g	16° g	17° g	18° g	19° g	20° g	21° g	22° g	23° g	24° g	25° g	26° g	27° g	28° g
1	0,016845	0,016769	0,016691	0,016613	0,016535	0,016456	0,016376	0,016296	0,016214	0,016132	0,016049	0,015965	0,015880	0,015794	0,015707
2	0,033691	0,033537	0,033382	0,033227	0,033070	0,032912	0,032752	0,032591	0,032429	0,032265	0,032099	0,031931	0,031761	0,031589	0,031414
3	0,050536	0,050306	0,050074	0,049840	0,049605	0,049368	0,049129	0,048887	0,048643	0,048397	0,048148	0,047896	0,047641	0,047383	0,047121
4	0,067381	0,067074	0,066765	0,066453	0,066140	0,065824	0,065505	0,065183	0,064858	0,064529	0,064197	0,063862	0,063522	0,063177	0,062828
5	0,084227	0,083843	0,083456	0,083067	0,082675	0,082280	0,081881	0,081479	0,081072	0,080662	0,080247	0,079827	0,079402	0,078972	0,078536
6	0,101072	0,100611	0,100147	0,099680	0,099210	0,098735	0,098257	0,097774	0,097286	0,096794	0,096296	0,095792	0,095282	0,094766	0,094243
7	0,117917	0,117380	0,116838	0,116293	0,115745	0,115191	0,114633	0,114070	0,113501	0,112926	0,112345	0,111758	0,111163	0,110560	0,109950
8	0,134762	0,134148	0,133530	0,132906	0,132280	0,131647	0,131010	0,130366	0,129715	0,129058	0,128394	0,127723	0,127043	0,126354	0,125657
9	0,151608	0,150917	0,150221	0,149520	0,148815	0,148103	0,147386	0,146661	0,145930	0,145191	0,144444	0,143689	0,142924	0,142149	0,141364
10	0,168453	0,167685	0,166912	0,166133	0,165350	0,164559	0,163762	0,162957	0,162144	0,161323	0,160493	0,159654	0,158804	0,157943	0,157071
20	0,336906	0,335370	0,333824	0,332266	0,330700	0,329118	0,327524	0,325914	0,324288	0,322646	0,320986	0,319308	0,317608	0,315886	0,314142

wicht desselben ist abzüglich des Gewichts der Filterasche als Eisen- und Aluminiumoxyd in Rechnung zu bringen.

4) Bestimmung des Magnesiumgehaltes. Das Magnesium kann nur in dem Theile der Lösung bestimmt werden, aus welchem Eisen und Aluminium durch Ammonhydroxyd und Calcium durch Ammonoxalat in angegebener Weise bereits gefällt sind. Das magnesiumhaltige, durch Ammonhydroxyd alkalisch gemachte Filtrat wird mit einer Lösung von Natriumphosphat versetzt. Der nach längerem Stehen sich abscheidende Niederschlag von Magnesium-Ammoniumphosphat wird abfiltrirt und mit ammonhydroxydhaltigem Wasser (3 Thln. Wasser, 1 Thl. Ammonhydroxyd) gewaschen. Nach dem Trocknen des Filters wird dasselbe geglüht und als Magnesiumpyrophosphat gewogen. (Multiplication mit dem Factor 0,36036 ergiebt den Gehalt an Magnesiumoxyd.)

5) Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes. Ein aliquoter Theil der ursprünglichen Lösung des Kalksteins in Salzsäure wird in der Siedhitze mit Bariumchloridlösung gefällt und der Bariumsulfatniederschlag wie üblich weiter behandelt. Die gefundene Menge mit dem Factor 0,4206 multiplicirt, ergiebt den Schwefelsäure-, mit dem Factor 0,5837 multiplicirt, den Calciumsulfatgehalt.

6) Bestimmung des Gehaltes an Alkalien. Die Bestimmung der Alkalien kann in der salzsauren Kalksteinlösung nach Entfernung der fremden Stoffe, Eindampfen, Trocknen etc. nach bekanntem analystischen Verfahren geschehen, ist aber sehr umständlich und zeitraubend; man führt sie deshalb kürzer und bequemer mit gebranntem Kalk aus und rechnet das schliessliche Resultat auf den rohen Kalkstein um. Man erhitze einige Stücke des Kalksteins direct längere Zeit zwischen Holzkohlenfeuer zum Weissglühen, bürste nach dem Erkalten die anhängenden Kohlentheile ab und zerreibe die Stücke. Ein gewogenes Quantum des Pulvers wird mit destillirtem Wasser extrahirt und filtrirt; das Filtrat, mit Ammoncarbonat versetzt, um gelöstes Calciumhydroxyd zu fällen (es genügt auch Einleiten von Kohlendioxyd), wird etwas abgedampft und von Neuem filtrirt. Man verdampft daraus zur Trockne unter Zusatz von etwas Salzsäure, löst den Rückstand in wenig Wasser und setzt einige Tropfen Ammonoxalat hinzu, um die letzten Spuren des Kalkes zu entfernen, filtrirt, verdampft das Filtrat im gewogenen Porcellantiegel zur Trockne und wägt. Man erfährt so die Summe der Alkalichloride (welche eventuell durch Platinchlorid zu trennen sind) und rechnet auf ungebrannten Kalk um. [Da 56 Thle. Calciumoxyd 100 Thle. Calciumcarbonat entsprechen, so ist die hier gefundene Procentzahl mit 0,56 zu multipliciren, um die im angewandten Kalkstein vorhandene Menge der Alkalien (und zwar als Chloralkalien) zu finden.]

7) Bestimmung des Wassergehaltes. Dieser wird auf übliche Weise durch Trocknen bei 130° ermittelt.

Aetzkalk. Des Aetzkalkes bedarf man in grosser Menge zur Scheidung des Saftes; von Nutzen ist allein sein Gehalt an Calciumoxyd; es ist daher nothwendig, die Menge schädlicher Beimischungen namentlich von Gyps und Alkalien zu bestimmen. — Behufs der Untersuchung muss der ungelöschte Kalk in bohnengrosse Stücke zerkleinert werden.

1) Bestimmung des Calciumoxydgehaltes. Man bedient sich allgemein der Scheibler'schen Methode, welche sich auf die Löslichkeit des Zuckerkalkes (Calciumsaccharat) in Wasser gründet; dieselbe führt rasch und für technische Zwecke hinreichend genau zum Ziele. 50 g Scheidekalk werden in einer Porcellanschale mit etwa 150 ccm Wasser zu Kalkbrei gelöscht. Nach dem Erkalten wird durch Wägung die Menge des zugesetzten Wassers ermittelt. Von dieser gut durchgerührten, möglichst gleichmässigen Kalkmilch wird ein bestimmtes Quantum (10 g) in einer Schale abgewogen, und mit destillirtem Wasser in einen 500-ccm-Kolben gespült. Man fügt hierauf 25 g zerriebene Raffinade und so viel Wasser zu, dass der Kolben zur Hälfte gefüllt ist. Unter öfterem Umschütteln lässt man 24 Stunden lang stehen, füllt dann mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, mischt ordentlich durch und filtrirt in ein trocknes Becherglas ab. Das Filtrat enthält den Aetzkalk der abgewogenen Breimenge als Zuckerkalk gelöst. Man misst 50 ccm der filtrirten Flüssigkeit ab, setzt etwas Lackmustinctur hinzu und titrirt mit Normalschwefelsäure. Verbrauchte Cubikcentimeter Säure $\times$ 0,028 = $\times$ g Kalk [1]).

2) Bestimmung der übrigen Stoffe, welche häufig den Aetzkalk verunreinigen, namentlich Eisen-, Aluminium- und Magnesiumoxyd sowie Calciumsulfat. Diese geschieht in der Weise, dass man nach Abscheidung des Siliciumoxyds die Verfahren einschlägt, welche unter „Kalkstein" bereits angegeben sind. Zur Ermittelung des Gehaltes an Kieselsäure (Siliciumdioxyd) verfährt man so, dass eine gewogene Menge (20 g) des wie oben dargestellten Kalkbreies mit Wasser verdünnt, in einer Porcellanschale mit Salzsäure übergossen und zur Trockne verdampft wird. Auf diese Weise wird gelöste Kieselsäure unlöslich gemacht. Die trockne Masse wird mit Salzsäure befeuchtet, mit heissem Wasser übergossen, filtrirt

---

[1]) Bodenbender und Ihlée (Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie d. D. R, 1879. 714) hatten diese Scheibler'sche Methode vor nicht allzulanger Zeit heftig angegriffen als unrichtige Resultate gebend; dieselben fanden einen um 23 Proc. geringeren Aetzkalkgehalt als die gewöhnlichen analytischen Methoden ergaben. Seyffart (Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie III, 233) hat daher vor Kurzem die fragliche Methode einer erneuten Prüfung unterworfen, jedoch die Bodenbender und Ihlée'schen Angaben nicht bestätigt, vielmehr gezeigt, dass die Resultate genau ausfallen, sobald die von Scheibler angegebene Einwirkungszeit um 12 Stunden verlängert wird. Scheibler hatte anfangs nur eine Einwirkungsdauer von 12 Stunden angegeben; dieselbe muss also auf 24 Stunden, wie auch oben angeführt ist, ausgedehnt werden.

und ausgewaschen; der Rückstand wird nach dem Trocknen, Glühen und Wägen als Siliciumdioxyd (SiO^2) berechnet.

Knochenkohle. Die Knochenkohle wird in ausgedehntem Maassstabe zum Zweck der Saftfiltration angewandt. — Je nach dem zur Darstellung benutzten Rohmaterial schwankt die Zusammensetzung der noch nicht gebrauchten Knochenkohle zwischen folgenden Werthen:

Kohlenstoff	7,5	Proc.	bis	10,5	Proc.
Calciumcarbonat	6,0	„	„	8,0	„
Calciumsulfat	0,15	„	„	0,25	„
Calciumphosphat	75,0	„	„	80,0	„
Magnesiumphosphat	0,8	„	„	1,4	„
Alkalichloride	0,2	„	„	0,5	„
Silicate	0,5	„	„	0,8	„
Eisenoxydul	0,2	„	„	0,3	„
Schwefel und Stickstoffverbindungen	0,5	„	„	1,4	„

Hierzu kommt der Feuchtigkeitsgehalt, sowie sandige, thonige und andere Verunreinigungen, welche dem unreinen Rohmaterial — den Knochen — entstammen. — Es würde zu weit führen, wollten wir alle diejenigen Eigenschaften aufzählen, welche eine gute, für die Fabrikation brauchbare Kohle haben muss; in dieser Hinsicht sei auf die Lehrbücher der Zuckerfabrikation verwiesen. Für die Untersuchung behuf Werthschätzung kommt in Betracht der Gehalt an Kohlenstoff, Calciumcarbonat, Sand; an Calciumsulfat, Feuchtigkeit und mitunter auch an Phosphorsäure. Auf welche Punkte sich die Untersuchung der Kohle im Laufe des Betriebes erstreckt, darüber ist unter Betrieb bei Knochenkohle und Wiederbelebung derselben nachzusehen.

Die zur Analyse verwendeten Proben der Knochenkohle müssen ihrer durchschnittlichen Güte entsprechen, zu einem feinen Pulver zerrieben und 1 bis 2 Stunden bei 110° C. getrocknet werden, da es üblich ist, die Zahlen der Analyse auf wasserfreie Substanz zu beziehen.

1) Bestimmung von Kohlenstoff und „Kiesel" (unlöslicher Rückstand). 10 g der fein zerriebenen getrockneten Kohle werden im Becherglase mit Wasser und dann mit ca. 50 ccm reiner Salzsäure übergossen, dabei ist das Gefäss, um Verspritzen zu vermeiden, mit einer Glasplatte möglichst bedeckt zu halten. Ist die Kohlendioxydentwickelung vorüber, so erwärmt man und kocht hierauf etwa 10 Minuten lang, wodurch die in Salzsäure löslichen Stoffe gelöst werden. Der verbleibende Rückstand wird auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, und mit heissem Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt und durch Silbernitrat keine Fällung mehr bewirkt wird. Das Filter sammt Rückstand wird hierauf bei 110° getrocknet und nach Erlangung eines constanten Gewichts gewogen. Der Rückstand wird als Kohlenstoff + Unlösliches angegeben. Zur Trennung

beider verfährt man in der Weise, dass man denselben nebst Filter in einen gewogenen Platintiegel bringt und bei Luftzutritt so lange erhitzt, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist. Der nach dem Glühen verbleibende Rückstand muss rein weiss oder etwas röthlich, nicht schwärzlich aussehen; er besteht nach Abzug der Filterasche aus Sand, Thon etc.; durch Multiplication des Gewichtes mit 10 wird der Procentgehalt an diesen Bestandtheilen gefunden. — Durch Subtraction des Gewichts derselben von dem eben vorher gefundenen Gewicht des Kohlenstoffs und dem des Unlöslichen zusammen ist leicht der procentische Gehalt an Kohlenstoff zu berechnen.

2) Bestimmung des Calciumsulfats. In einem Kolben durchfeuchtet man 25 g fein gepulverte trockne Kohle mit Wasser und giebt dann ca. 100 ccm reine Salzsäure langsam hinzu, indem man eine zu stürmische Entwickelung der Kohlensäure vermeidet. Nach Beendigung der Kohlendioxydentwickelung kocht man auf (10 bis 15 Minuten lang), filtrirt durch ein Faltenfilter in ein Becherglas und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser vollständig aus [Probe wie oben bei 1) beschrieben; man kann auch gleich Filtrat von 1) benutzen]. Das Filtrat erhitzt man zum Sieden und setzt so lange tropfenweise Bariumchloridlösung hinzu, wie noch ein Niederschlag entsteht. Man lässt absitzen, giesst die oben stehende klare Flüssigkeit durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt ab, ohne den Niederschlag im Becherglase aufzurühren; versetzt diesen nochmals mit etwa 50 ccm Wasser und 10 ccm reiner Salzsäure und kocht auf, um etwa mit niedergefallene Salze, als Bariumchlorid, Calciumphosphat, zu lösen. Unterlässt man diese Vorsicht, so erhält man ein zu hohes Resultat. Der verbleibende Niederschlag wird nun auf das Filter gebracht, mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen. Nach Abzug der Filterasche erhält man durch Multiplication mit dem Factor 0,5837 die dem Bariumsulfat entsprechende Menge Calciumsulfat; Multiplication mit 4 [resp. 10 bei Benutzung der Lösung von 1)] ergiebt die Procentmenge in der angewandten Knochenkohle.

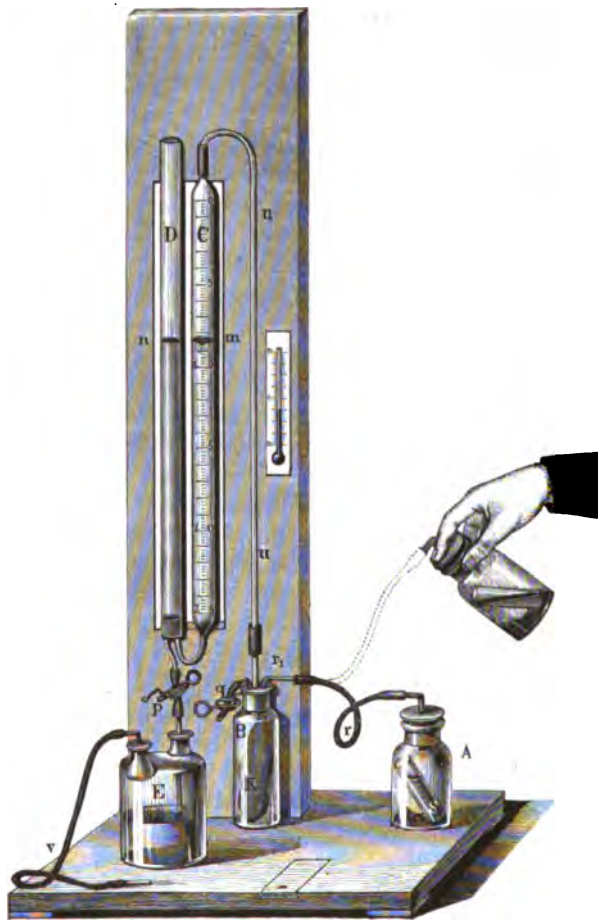
3) Bestimmung des Calciumcarbonats. *Uebersicht.* Dieselbe wird so ausgeführt, dass man die Kohlendioxydmenge feststellt und daraus durch Multiplication mit dem Factor 2,2727 den Gehalt an Calciumcarbonat berechnet.

Zur Bestimmung des Kohlendioxyds kann man zwischen zwei Verfahren wählen; man kann die gewichtsanalytische oder die volumetrische Methode anwenden. Gewichtsanalytische Methoden finden sich ausführlich in Fresenius' quantitativer Analyse (Braunschweig, 6. Auflage) beschrieben, worauf hier nur verwiesen sein mag. Die volumetrischen Methoden haben jedoch die gewichtsanalytischen fast überall verdrängt; namentlich ist der Scheibler'sche Apparat[1]), als zur Bestimmung des

[1]) Anleitung zum Gebrauch des Apparates zur Bestimmung der kohlensauren Kalkerde in der Knochenkohle etc., von Dr. C. Scheibler, als Manuscript gedruckt, Berlin 1862.

Kohlendioxyds nach dem Volum am geeignetsten, weit verbreitet; in den Laboratorien der Zuckerfabriken wird wohl ausnahmslos nur mit diesem Apparat gearbeitet, weshalb eine eingehende Beschreibung desselben hier wohl am Platze ist.

Fig. 141.



Beschreibung des Apparates (Fig. 141). Flasche *A* ist das Kohlensäureentwickelungsgefäss, in welchem die fein geriebene Knochenkohle mit Salzsäure, die sich in dem Guttaperchacylinder *s* befindet, in Berührung gebracht wird. Sie ist durch einen Stöpsel verschlossen, in dessen einfacher Durchbohrung eine Glasröhre eingekittet ist, welche durch einen Gummischlauch die Verbindung mit der in *B* befindlichen Gummiblase *K* herstellt. Das aus *A* austretende Kohlendioxyd strömt

also in die Gummiblase *K*. Die Flasche *B* ist dreifach tubulirt. Der eine Tubus enthält eine Glasröhre eingekittet in Verbindung mit dem Entwickelungsgefässe *A*, die Röhre selbst mündet luftdicht in die in *B* sich befindende Gummiblase *K*. Der zweite Tubus verbindet mittelst der Röhre *u u* die Flasche *B* mit der graduirten Röhre *C*; der dritte Tubus ist durch ein mit Quetschhahn versehenes Gummirohr verschlossen und dient dazu erforderlichenfalls *B* mit der äusseren Atmosphäre in Verbindung zu setzen. Die Gasmessröhre *C* bildet durch die untere Verbindung mit der Druckcontrolröhre *D* ein communicirendes Gefäss und ist in 25 Scheibler'sche Grade eingetheilt. (1 Scheibler'scher Grad = 4 ccm.) *D* enthält am unteren Ende eine durch Quetschhahn *p* zu verschliessende Abflussröhre, welche bis auf den Boden der zweihalsigen Flasche *E* reicht; diese dient als Wasserbehälter. Durch *p* fliesst also das in *C* und *D* enthaltene Wasser nach *E* ab; man kann aber auch umgekehrt durch Einblasen von Luft mittelst des Kautschukschlauches *v* das in *E* vorhandene Wasser nach *C* und *D* treiben. — Das Füllen des Apparates mit Wasser geschieht in der Weise, dass man in *D* so lange destillirtes Wasser, bei geöffnetem Quetschhahn *p*, einlaufen lässt, bis das Gefäss *E* nahezu damit gefüllt ist. Es ist das Auffüllen des Apparates nur einmal erforderlich, da die Flüssigkeit stets darin bleiben kann.

Zur nothwendigen Beobachtung der Temperatur während der Versuche befindet sich am Apparat ein Thermometer angebracht. — Besonders ist Acht zu geben darauf, dass sämmtliche Theile des Apparates luftdicht schliessen, und auch die Quetschhähne vollkommen functioniren.

Ausführung der Kohlensäurebestimmung. Dieselbe geschieht in folgender Weise: Man füllt zunächst die beiden Röhren *C* und *D* mit Wasser bis zum Nullpunkte der Scala, indem man, während *A* offen ist, durch *v* kräftig Luft in die Flasche *E* bläst. Das Wasser steigt durch den geöffneten Quetschhahn *p* in die Röhren *C* und *D*, welche zu gleicher Höhe gefüllt werden. Man muss beim Füllen Sorge tragen, dass das Wasser nicht zu sehr über den Nullpunkt der Scala steige, namentlich nicht so hoch, dass es durch *u* nach *B* übertrete, indem dann der ganze Apparat auseinander genommen werden müsste. Steht das Wasser über dem Nullpunkt der Scala, so öffnet man leise den Quetschhahn *p* und lässt soviel Wasser nach *E* ab, bis der Nullpunkt erreicht ist.

Man wägt nun von der getrockneten und ganz fein zerriebenen Knochenkohle das dem Apparate beigegebene Normalgewicht (1,7 g) ab und bringt dasselbe ohne Verlust in das vollständig trockne Gasentwickelungsgefäss *A* hinein. Hierauf wird das Guttaperchagefäss (oder auch Glasröhrchen) *s* mit der Vorsicht, dass kein Tropfen an den Wandungen herunterläuft, mit 10 ccm Salzsäure von 1,12 specif. Gew. gefüllt, und dann mittelst einer Pincette aufrecht an die Glaswand gelehnt in *A* hinein gesetzt. — Als anzuwendende Salzsäure genügt auch eine Mischung von 2 Vol. gewöhnlicher Handelssäure (20 Bé.) mit 1 Vol. Wasser verdünnt;

diese Mischung hat annähernd ein specifisches Gewicht von 1,12. Man bringt den Apparat nun durch Aufsetzen des gut schliessenden und mit Talg eingeriebenen Stöpsels mit *A* in Verbindung. Die durch das Aufsetzen des Stöpsels verursachte Pression der eingeschlossenen Luft bewirkt ein Fallen des Wasserstandes in *C* unter den Nullpunkt der Scala und ein Steigen in *D*; durch einmaliges Oeffnen des Quetschhahns *q* wird jedoch leicht der vorher normale Stand wieder auf Null gebracht. Nachdem nun der Apparat in dieser Weise eingestellt ist, fasst man den Hals der Flasche *A* mit dem Daumen und Mittelfinger der rechten Hand, während der Zeigefinger auf dem Stöpsel ruht, und giebt der Flasche eine derartige Neigung (s. d. Fig. 141), dass die in *s* befindliche Salzsäure ausfliessen kann. Die Zersetzung der Knochenkohle beginnt unter Freiwerdung von Kohlendioxyd sofort. Die Kautschukblase *K* bläht sich auf, die dadurch ausgetriebene Luft (proportional der Kohlendioxydmenge) verdrängt das Wasser in *C* und lässt dasselbe entsprechend in *D* steigen. Während nun mit der rechten Hand durch leises Schütteln der Inhalt von *A* in fortwährender Bewegung erhalten wird, um die ausgegossene Salzsäure in allseitige Berührung mit der zerriebenen Knochenkohle zu bringen, lässt man mittelst der linken Hand durch vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes *p* stets soviel Wasser nach *E* abfliessen, wie nöthig ist, um das Wasser in beiden Röhren (in *D* und *C*) auf gleichem Niveau zu halten.

Das Schütteln des Gefässes *A*, sowie das Ablassen des Wassers aus *C* und *D* durch *p* wird so lange fortgesetzt, als noch Kohlendioxydentwickelung, also ein Sinken des Wasserstandes in *C*, bemerkbar ist. Der Versuch ist erst dann als beendet anzusehen, wenn der Wasserstand nach Verlauf einiger Secunden sich nicht mehr ändert.

Hat man nun die Flüssigkeiten in beiden Röhren durch vorsichtiges Oeffnen von *p* ins Gleichgewicht gebracht, so liest man den Stand an der Scala, sowie auch die Temperatur, bei welcher der Versuch vorgenommen, ab. Wohl zu beachten hat man, dass bei Ausführung des Versuches jede Erwärmung der Gefässe mit den Händen zu vermeiden ist.

Das beobachtete Volumen ist nicht genau der Menge des entwickelten Gases gleich; ein Theil des letzteren ist von der Salzsäure absorbirt. Nach Scheibler, welcher diese Menge durch Versuche festgestellt hat, sind dem abgelesenen Volumen $0{,}2^0 = 0{,}8$ ccm hinzu zu addiren. — Auch hat dieser verdiente Forscher eine Tabelle (I) (S. 740) entworfen, welche das Gewicht des abgelesenen Volumens Kohlendioxyd bei der betreffenden Temperatur angiebt und daraus durch Multiplication mit dem Factor 2,2727 den procentischen Gehalt an Calciumcarbonat berechnen lässt. — Um diese Rechnung abzukürzen, ist eine andere Tabelle (II) (S. 741) aufgestellt, welche direct neben dem gefundenen Volumen CO^2 den Procentgehalt an Calciumcarbonat (bei der jeweiligen Beobachtungstemperatur) abzulesen gestattet. Bei dieser ist die Correction von 0,2 (0,8 ccm) nicht anzubringen, weil dieselbe bereits bei der Berechnung berücksichtigt ist.

Der Apparat selbst muss an einem Ort aufgestellt werden, dessen Temperatur eine möglichst constante ist; auf alle Fälle ist derselbe vor plötzlichen Temperaturveränderungen während des Versuches zu schützen.

Enthält die Knochenkohle Calciumoxyd oder Calciumhydroxyd, wie bei frisch geglühten, wiederbelebten Kohlen vorkommt, so befeuchtet man die Probe vorher in einem Porcellanschälchen mit 12 bis 20 Tropfen einer Lösung von Ammoniumcarbonat, verdampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand etwas stärker, doch keineswegs zum Glühen, und bringt dann den Inhalt des Schälchens ohne Verlust in die Zersetzungsflasche.

Die Resultate fallen bei aufmerksamem Arbeiten sehr übereinstimmend und richtig aus; in kurzer Zeit lassen sich viele Prüfungen ausführen. (Die nähere Begründung der Methode siehe in Scheibler's schon erwähnter Schrift.)

Ist die Knochenkohle durch Calciumsulfid verunreinigt, bei der Zersetzung mit Säuren an dem üblen Geruch erkennbar, so wird das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas freilich mit als Kohlendioxyd bestimmt und lässt daher den Gehalt an Calciumcarbonat zu hoch ausfallen. Weil namentlich die Betriebskohlen oft wechselnde Mengen (0,1 bis 0,3 Proc.) an Calciumsulfid enthalten, so hat man vorgeschlagen, um einen Fehler bei der Calciumcarbonatbestimmung zu vermeiden, die Kohle mit einer Salzsäure zu zersetzen, welche Kupfervitriol aufgelöst enthält. Fahlberg[1]) hat auch das Calciumsulfid auf diese Weise quantitativ zu bestimmen gesucht, indem er die Kohle mit Salzsäure zersetzte und das Gasgemisch durch U-förmige Röhren leitete, welche mit Braunsteinstückchen gefüllt waren, die in einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol gelegen hatten. Aus der Gewichtszunahme berechnete Fahlberg den dem Schwefel (gewogen als Schwefelkupfer) entsprechenden Gehalt an Calciumsulfid. Auch ist vorgeschlagen worden, den Gehalt an letzterem durch Differenz zu bestimmen, indem man folgerte, dass wenn man den Gehalt an Calciumsulfat wüsste, man das Calciumsulfid durch rauchende Salpetersäure in Calciumsulfat umwandeln und als solches mit dem ursprünglich vorhandenen zusammen bestimmen könne; aus der Differenz beider Bestimmungen wäre dann die Schwefel- und aus dieser die Calciumsulfidmenge zu berechnen. Ob diese Methode zur Bestimmung des Calciumsulfids geeignet ist, wollen wir dahin gestellt sein lassen; richtig ist wohl, dass man mit derselben den Gesammtgehalt des in der Kohle enthaltenen Schwefels bestimmen kann; aber die Kohle enthält namentlich bei längerem Betriebe Polysulfide, und diese können doch nicht ohne Weiteres als Calciumsulfid (CaS) in Rechnung gestellt werden. In der Grosspraxis wird das Calciumsulfid meistens vernachlässigt.

4) Bestimmung des Wassergehaltes. Die Bestimmung des Wassers geschieht auf bekannte Weise durch Trocknung der fein zerriebe-

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. X, p. 329.

Tabelle I.

Berechnung des Gewichtes des Kohlendioxyds aus dem Volum desselben (nach Scheibler).

Abgelesenes um 0,2 vergrössertes Volum	Gewicht des Kohlendioxyds (in Grammen) bei 760 mm Druck und den Temperaturen (nach Cels.):												
	14° g	15° g	16° g	17° g	18° g	19° g	20° g	21° g	22° g	23° g	24° g	25° g	26° g
1	0,007412	0,007378	0,007344	0,007310	0,007275	0,007241	0,007206	0,007170	0,007134	0,007098	0,007062	0,007025	0,006987
2	0,014824	0,014756	0,014688	0,014620	0,014551	0,014481	0,014411	0,014310	0,014269	0,014196	0,014123	0,014050	0,013975
3	0,022236	0,022134	0,022032	0,021930	0,021826	0,021722	0,021617	0,021510	0,021403	0,021295	0,021185	0,021074	0,020962
4	0,029648	0,029513	0,029377	0,029240	0,029102	0,028962	0,028822	0,028680	0,028537	0,028393	0,028247	0,028099	0,027950
5	0,037060	0,036891	0,036721	0,036549	6,036377	0,036203	0,036028	0,035851	0,035672	0,035491	0,035309	0,035124	0,034937
6	0,044472	0,044269	0,044065	0,043859	0,043652	0,043444	0,043233	0,043021	0,042806	0,042589	0,042370	0,042149	0,041924
7	0,051884	0,051647	0,051409	0,051169	0,050928	0,050684	0,050439	0,050191	0,049941	0,049688	0,049432	0,049173	0,048912
8	0,059295	0,059025	0,058753	0,058479	0,058203	0,057925	0,057644	0,057361	0,057075	0,056786	0,056494	0,056198	0,055899
9	0,066707	0,066403	0,066097	0,065789	0,065478	0,065165	0,064850	0,064531	0,064209	0,063884	0,063555	0,063223	0,062886
10	0,074119	0,073781	0,073441	0,073099	0,072754	0,072406	0,072055	0,071701	0,071344	0,070982	0,070617	0,070248	0,069874
20	0,148239	0,147563	0,146883	0,146198	0,145508	0,144812	0,144110	0,143402	0,142687	0,141965	0,141234	0,140495	0,139748

Tabelle II.

Procentische Bestimmung des Calciumcarbonats in der Knochenkohle, aus dem Volum des Kohlendioxyds nach Scheibler.

Abgelesenes Volum Grad (nach Scheibler)	Bei den Temperaturen (nach Cels.):													
	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°
1	0,80	0,80	0,79	0,79	0,79	0,78	0,78	0,77	0,77	0,77	0,76	0,76	0,76	0,75
2	1,88	1,87	1,86	1,86	1,85	1,84	1,83	1,82	1,81	1,80	1,79	1,79	1,78	1,77
3	2,95	2,94	2,92	2,91	2,90	2,89	2,87	2,86	2,85	2,83	2,82	2,80	2,79	2,77
4	4,01	4,00	3,98	3,96	3,94	3,93	3,91	3,89	3,87	3,85	3,83	3,81	3,79	3,77
5	5,07	5,05	5,03	5,00	4,98	4,96	4,93	4,91	4,89	4,86	4,84	4,81	4,79	4,76
6	6,11	6,09	6,06	6,03	6,01	5,98	5,95	5,92	5,89	5,86	5,83	5,81	5,78	5,75
7	7,14	7,12	7,09	7,06	7,02	6,99	6,96	6,92	6,89	6,86	6,82	6,79	6,75	6,72
8	8,17	8,14	8,11	8,07	8,03	8,00	7,96	7,92	7,88	7,84	7,80	7,76	7,72	7,68
9	9,19	9,16	9,12	9,07	9,03	8,99	8,95	8,90	8,86	8,82	8,77	8,73	8,68	8,64
10	10,20	10,16	10,12	10,07	10,02	9,98	9,93	9,88	9,83	9,79	9,73	9,68	9,63	9,58
11	11,20	11,15	11,10	11,05	11,00	10,95	10,89	10,84	10,79	10,74	10,68	10,63	10,57	10,52
12	12,20	12,15	12,09	12,03	11,98	11,92	11,87	11,81	11,75	11,69	11,64	11,58	11,52	11,46
13	13,20	13,14	13,08	13,02	12,96	12,90	12,84	12,78	12,72	12,65	12,59	12,53	12,46	12,40
14	14,20	14,14	14,07	14,01	13,94	13,88	13,81	13,75	13,68	13,61	13,54	13,48	13,41	13,34
15	15,20	15,13	15,06	14,97	14,92	14,85	14,78	14,71	14,64	14,57	14,50	14,42	14,35	14,27
16	16,20	16,13	16,05	15,98	15,91	15,83	15,76	15,68	15,61	15,53	15,45	15,37	15,29	15,21
17	17,20	17,12	17,04	16,97	16,89	16,81	16,73	16,66	16,57	16,49	16,41	16,32	16,24	16,15
18	18,20	18,12	18,03	17,95	17,87	17,79	17,70	17,62	17,53	17,45	17,36	17,27	17,18	17,09
19	19,20	19,11	19,03	18,94	18,85	18,76	18,67	18,59	18,50	18,40	18,31	18,22	18,13	18,03
20	20,20	20,11	20,02	19,93	19,83	19,74	19,65	19,55	19,46	19,36	19,27	19,17	19,07	18,97
21	21,20	21,10	21,01	20,91	20,81	20,72	20,62	20,52	20,42	20,32	20,22	20,12	20,01	19,91
22	22,20	22,10	22,00	21,90	21,80	21,70	21,59	21,49	21,39	21,28	21,17	21,07	20,96	20,85
23	23,20	23,09	22,99	22,88	22,78	22,67	22,56	22,46	22,35	22,24	22,13	22,02	21,90	21,79
24	24,20	24,09	23,98	23,87	23,76	23,65	23,54	23,43	23,31	23,20	23,08	22,97	22,85	22,73
25	25,20	25,08	24,97	24,86	24,74	24,63	24,51	24,39	24,28	24,16	24,04	23,91	23,79	23,67

nen Kohle bei 110°. Die Wägung ist nach dem Trocknen in einem geschlossenen Gefäss möglichst schnell vorzunehmen, da die Kohle ein stark hygroskopischer Körper ist.

5) Bestimmung der Phosphorsäure. Ueber die Methode ist Näheres in dem Abschnitte „Düngerfabrikation" nachzusehen.

Meistens ist die Phosphorsäurebestimmung der Knochenkohle nicht Gegenstand der Untersuchung; man sollte jedoch ihre Menge ebenfalls feststellen, um zu erfahren, ob sich der eventuell gefundene Gehalt in Mittelwerthen bewegt. Es ist in neuerer Zeit wiederholt vorgekommen, dass die Kohle mit Steinkohle (verkokt) verfälscht worden ist, welche schwer von der Knochenkohle zu unterscheiden ist. Die Verfälschung lässt sich nur durch Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes nachweisen. So fand Hulwa[1]) bei einer Kohle, welche 14 Proc. Kohlenstoff enthielt, dass die Verfälschung 10,5 Proc. betrug.

6) Bestimmung der organischen Stoffe, sowie Entfärbungskraft der Kohle siehe unter „Betrieb", bei Knochenkohlewiederbelebung.

7) Bestimmung des specifischen Gewichts. Das specifische Gewicht bestimmt man am besten durch Wägung der Kohle in einem Zwei-Decilitergefäss und Division des Gewichts durch 200. Von einer genauen Bestimmung kann hierbei zwar keine Rede sein; doch genügen diese praktischen leicht ausführbaren Ermittelungen. Die Kohle ist um so dichter, unporöser und deshalb um so schlechter, je höher ihr specifisches Gewicht ist.

Salzsäure. Die Salzsäure wird in der Zuckerfabrikation bei der Wiederbelebung der Knochenkohle zur Entfernung des Calciumcarbonats angewandt. Um vor Uebervortheilungen geschützt zu sein, prüft man mit dem Aräometer von Beaumé, ob die Säure der gewöhnlichen handelsüblichen Concentration von 20° Bé. entspricht. Die Prüfung der Säure auf wirklichen Gehalt an reinem Chlorwasserstoff geschieht in bekannter Weise. — Für die Zwecke der Zuckerindustrie wird von der Salzsäure verlangt, dass sie möglichst rein, frei von Arsen und vor Allem von Schwefelsäure sei. Das Arsen ist nur qualitativ mittelst Schwefelwasserstoff nachzuweisen, während die Schwefelsäure quantitativ wie üblich bestimmt wird. Die Schwefelsäure ist aus dem Grunde nachtheilig, weil sie mit dem Kalk der Kohle Sulfat bildet, welches wiederum beim Glühen durch Reduction in Calciumsulfid übergeht, der Kohle also auf diese Weise Kohlenstoff entzieht; die Salzsäure darf höchstens 0,05 bis 0,1 Proc. Schwefelsäure enthalten.

Schwefelsäure. Dieselbe ist nur insofern zu erwähnen, als sie zur Aufschliessung der Knochenkohleabfälle benutzt wird; wir verweisen deshalb auf das bei der Düngerfabrikation über die Säure Gesagte.

---

[1]) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie d. D. R. 1879, 71.

Aetznatron und Soda. Beide Rohstoffe dienen dazu, das Calciumsulfat unter Umwandlung aus der Knochenkohle zu entfernen; vielfach bezweckt man auch durch längeres Kochen mit Aetznatron organische Stoffe aus der Knochenkohle zu entfernen. Ueber Mengenverhältnisse siehe bei Wiederbelebung der Kohle unter „Betrieb".

Für die Zwecke der Zuckerfabrikation wird man möglichst reine Producte, hochprocentige Waare anwenden, welche thunlichst frei von fremden Stoffen ist. — Die Untersuchung beschränkt sich auf eine maassanalytische Feststellung des Gehaltes an Natriumhydroxyd, bezw. an Natriumcarbonat; über die Ausführung der Bestimmung ist unter den betreffenden Industrien nachzusehen.

Betrieb. Saftgewinnung. *Uebersicht.* Um eine Controle nicht nur der Saftgewinnung, sondern zugleich des ganzen Betriebes zu haben, ist es nöthig, diejenige Menge Zucker bestimmen zu können, welche in Form von Rohstoff in die Fabrik eingeführt wird. In erster Linie handelt es sich darum, den absoluten Zuckergehalt der Rübe, in zweiter Linie die Qualität des Rübensaftes kennen zu lernen.

Probenahme und Vorbereitung. Der Probenahme ist die grösste Aufmerksamkeit zuzuwenden. Bei jeder Art der Saftgewinnung soll dieselbe so erfolgen, dass von den gewaschenen und zur Verarbeitung gelangenden Rüben in bestimmten Zeiträumen Rüben zur Untersuchung entnommen werden.

Die Zerkleinerung derselben erfolgt auf einer Reibemaschine, die an irgend einer Transmission angekuppelt ist. Ist eine solche Maschine nicht vorhanden, so müssen die Rüben durch zwei auf einander senkrecht stehende Längsschnitte geviertheilt und von jeder Rübe je ein Viertel auf einem gewöhnlichen Reibeisen zerrieben werden. Bedient sich die Fabrik eines Saftgewinnungsverfahrens, bei welchem Reiben zur Zerkleinerung angewandt werden, so kann man die ganzen Versuchsrüben reiben — natürlich ohne Wasserzulauf zur Reibe — und vom gut durchmischten Reibsel Proben nehmen. Wird das Diffusionsverfahren angewandt, so entnimmt man letztere der Schnitzelmaschine, zerkleinert dieselben in einer Fleischhackmaschine und mischt den Brei durcheinander. Es ist gerathen nach je 6 Stunden eine Untersuchung zu machen, da sonst das Rübenmaterial zu sehr anwachsen und damit die Schwierigkeit, ein richtiges Durchschnittsmuster zu erlangen, verknüpft sein würde. Zweckmässig ist es, nach je $^1/_4$ Stunde eine Rübe zu nehmen.

Absoluter Zuckergehalt. Diesen zu ermitteln ist Scheibler's neueste Methode, den Rübenbrei mit Alkohol zu extrahiren, empfehlenswerth. Die Methode nebst zugehörigem Apparat ist schon bei Rohstoff (Seite 724 ff.) beschrieben worden.

Bestimmung der Qualität des Saftes. Uebersicht. Hierbei ist in folgender Weise zu verfahren:

Der sorgfältig zerkleinerte Rübenbrei, welcher grobe Stücke und Schwarten nicht enthalten darf, wird in trockne Leinwand geschlagen und in einer kräftig wirkenden Spindelpresse gut abgepresst. Es ist nöthig, sich bei dem Auspressen stets des gleichen Druckes zu bedienen, damit die gewonnenen Resultate Vergleichsmomente unter einander darbieten; denn bei Anwendung eines schwächeren oder stärkeren Druckes schwankt die Menge sowie der Zuckergehalt des gewonnenen Saftes. Zum Zwecke des Auspressens sind verschiedene Pressen construirt worden; vergleiche Zeitschrift f. d. chem. Grossgewerbe II, 227. Eine nach Angaben von Jani-Edderitz construirte Presse, sehr solide in der Form, welche zu gleicher Zeit Spindel- und hydraulische Presse ist, fertigt die Prinz Carlshütte bei Rothenburg a. d. Saale für den Preis von 150 Mark an. Diese Presse, welche wir sehr empfehlen können, ist mit Manometer versehen, an welchem der jemalige Druck, unter welchem die Pressung stattfindet, abzulesen ist; sie gestattet einen Druck bis 300 Atm. auf den Quadratzoll.

Wir wollen noch erwähnen, dass in vielen Diffusionsfabriken zur Saftgewinnung die Schnitzel nicht mit einer Hackmaschine zerkleinert werden, sondern dass man daselbst die ganzen Schnitzeln abpresst. Fein zerkleinerte Schnitzel ergeben meistens höhere Resultate, als nicht zerkleinerte. Wirklich stichhaltige Gründe für die Erklärung dieser auffallenden Erscheinung sind zur Zeit nicht bekannt, und deshalb ist es eine noch offene Frage, ob vortheilhafter zerkleinerte oder ganze Schnitzel zur Saftgewinnung anzuwenden sind. Die Differenzen, welche bei Controlversuchen bei schwacher Pressung bedeutend sind, verschwinden mitunter bei Pressungen unter sehr hohem Druck.

Nach dem Abpressen wird der Saft gut durchgerührt und gemischt, durch ein grobes Tuch oder durch ein Messingsieb filtrirt und von Luftblasen möglichst befreit. Man ermittelt hierauf die Dichte des Saftes nach vorheriger Einstellung auf die Normaltemperatur mittelst einer genauen und geprüften Spindel (Saccharimeter Brix-Balling). Da die Spindeln vielfach ungenau sind, so bestimmt man auch öfter das specifische Gewicht des Saftes mittelst Pyknometer, directer Wägung im 100-ccm-Kölbchen oder mittelst der Mohr'schen Wage und rechnet nach den Tabellen in Saccharimetergrade um. Die Saccharimeterangabe entspricht dem scheinbaren Trockensubstanzgehalt des Saftes, da ausser Zucker auch noch andere Stoffe in demselben gelöst sind.

1) Gewichtsmethode. Die Ermittelung des Zuckergehaltes im Safte erfolgt nun am einfachsten und schnellsten und ohne jede weitere Rechnung der Art, dass 26,048 g des Rübensaftes mit 1 bis 2 ccm concentrirter Bleiessiglösung im 100-ccm-Kölbchen versetzt werden; dass hierauf bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt, filtrirt und polarisirt wird. Die am Polarimeter abgelesenen Grade geben sofort Gewichtsprocente Zucker an. Diese Methode setzt selbstverständlich genaues Wägen und genaue und richtige Polarisation voraus. Um den Fehler, welcher durch nicht ganz

genaues Polarisiren entstehen könnte, in etwas zu mindern, empfiehlt es sich, anstatt 26,048 g ein Multiplum des Normalquantums, also $2 \times 26{,}048$ g oder $3 \times 26{,}048$ g Rübensaft abzuwägen, in angegebener Weise zu behandeln und der Polarisation zu unterwerfen. Das am Polarimeter abgelesene Resultat wird durch 2 eventuell 3 dividirt, so dass sich also etwaige Fehler ebenfalls um die Hälfte bezw. um den dritten Theil vermindern. (Ueber die Polarisationsoperationen siehe S. 699.)

2) Maassmethode. Bei dieser misst man die Quantität des zu untersuchenden Saftes ab, dieselbe ist in der Praxis fast allgemein in Gebrauch. Man bringt den Saft in ein Kölbchen, welches mit zwei Marken versehen ist. Die eine Marke desselben zeigt einen Inhalt von genau 100 ccm, die andere von 110 ccm an. (Es genügen auch Kolben von 50 und 55 ccm Inhalt.) Durch Eingiessen und Umschütteln von etwas Rübensaft reinigt man die Kölbchen, wenn dieselben nicht ganz trocken sein sollten, bringt dann von Neuem Saft hinein und füllt genau bis zur 100-ccm-Marke auf. Luftblasen beseitigt man mit wenig Aether; Flüssigkeit, welche an den Wandungen etwa haften sollte, mit Filtrirpapier. Man fügt hierauf genau bis zur 110-ccm-Marke Bleiessig hinzu, dessen Menge dann also 10 ccm $= {}^1/_{10}$ Flüssigkeitsmenge beträgt; die Zuckerlösung ist also um ${}^1/_{10}$ verdünnt worden. (Es ist nicht nöthig, gerade 10 ccm Bleiessig anzuwenden; man nimmt meistens nur 2 ccm, füllt dann aber mit Wasser bis zur Marke auf.) Der Kolbeninhalt wird durchgeschüttelt, filtrirt, nachdem das Gemisch 10 bis 15 Minuten gestanden hat, und polarisirt. Die am Polarimeter abgelesenen Grade werden wegen der vorgenommenen Verdünnung um ${}^1/_{10}$ vermehrt und mit dem Factor 0,26048 multiplicirt. Das erhaltene Resultat ergiebt den Zuckergehalt in 100 ccm Rübensaft, also Volumprocente. ($100 : 26{,}048 = P : x$; $x = \frac{26{,}048}{100} \cdot P$ oder $x = 0{,}26048 \cdot P$.)

Um die Volumprocente in Gewichtsprocente überzuführen, muss man das Gewicht von 100 ccm Rübensaft kennen, welches ja leicht aus dem specifischen Gewicht des Saftes zu erfahren ist (specif. Gewicht $\times$ 100); die gefundenen Volumprocente sind deshalb nur durch das specifische Gewicht des Saftes zu dividiren. Als allgemeine Formel (für die Ermittelung der Gewichtsprocente Zucker nach der Maassmethode ergiebt sich deshalb $x = \frac{P \cdot 0{,}26048}{\text{Specif. Gew.}}$.

(Wir wollen noch hervorheben, dass sich der Factor 0,26048 nur auf das Polarimeter Ventzke-Scheibler bezieht; wird ein anderes Instrument benutzt, dessen Scala ein anderes Normalgewicht zu Grunde liegt, so ändert sich auch dieser Factor; derselbe wäre z. B. für das Soleil-Duboscq'sche Polarimeter 0,16; siehe Ausführlicheres bei der Beschreibung der Polarisationsapparate.)

Die Maassmethode setzt, wie angeführt, die Kenntniss der Saftdichte voraus, welche mit der Spindel ermittelt wird und verlangt dann noch eine umständliche Rechnung. Um letztere zu ersparen, hat man Hülfstabellen entworfen, welche gestatten aus den Ablesungen der Polarisationsinstrumente sofort den Gewichtsprocentgehalt der Säfte zu finden. Eine solche Tabelle hatte zuerst Ventzke aufgestellt; dieselbe leidet jedoch an vielfachen Fehlern, weil sie ohne Rücksicht auf das specifische Gewicht des Saftes berechnet ist, findet aber trotzdem in der Praxis noch Anwendung. Eine neue verbesserte Tabelle, welche für tägliche Saftuntersuchungen bequem zu benutzen ist, hat Oswald entworfen. (Siehe Tab. S. 747 u. 748.)

Später hat derselbe noch eine andere Tabelle berechnet, welche für die Beobachtungen die Werthe unter Zugrundelegung des wirklichen specifischen Gewichts der betreffenden Säfte angiebt. Die richtige Zuckermenge ist in jedem einzelnen Falle mit grosser Genauigkeit zu ersehen. Die Tabelle ist sehr umfangreich, da alle Zehntelprocente der Spindel berücksichtigt sind; sie findet sich vollständig in Stammer's Lehrb. d. Zuckerfabrikation, Braunschweig 1874, S. 85. In seinem Kalender für Zuckerfabrikation (Berlin, Wiegandt, Hempel und Parey 1880, IV) hat Stammer die Tabelle dadurch gekürzt, dass er sie unter Weglassung der Zehntelprocente der Saftdichten in brauchbarer Form mittheilt, nach welchem Muster wir dieselben a. S. 749 u. 750 wiedergeben. Es ist gleichgültig, ob die Correctur für den Bleiessig (die Vermehrung um $^1/_{10}$) vor der Berechnung oder nach der Berechnung nach der Tabelle angebracht wird.

Der Vollständigkeit halber fügen wir auch noch auf Seite 751 ff. die Tabellen bei, welche sich auf das Mitscherlich'sche und auf das Dubosq'sche Instrument beziehen. [Bei allen diesen Tabellen ist das variable Drehungsvermögen der Saccharose (Tollens und Schmidt, siehe oben) nicht berücksichtigt worden; die durch dasselbe hervorgerufene Differenz ist gering und kann für die Praxis unberücksichtigt gelassen werden.]

Wir müssen noch auf einen Punkt aufmerksam machen und zwar auf die Volumverminderung, welche durch den Bleiessigniederschlag hervorgerufen wird, in Folge dessen das Resultat etwas zu hoch ausfällt. Bei Fabriksbilanzen, sowie bei allen sehr genauen Bestimmungen ist die Grösse des bis zu 0,3 Proc. Zucker betragenden Fehlers wiederholt zu ermitteln und in Rechnung zu ziehen. Scheibler empfiehlt für Rübensäfte, welche einen mittleren Nichtzuckergehalt haben, eine Correctur von 0,17 Proc. Zucker anzubringen. In der Praxis vernachlässigt man diesen Fehler meistens; die erhalten relativen Werthe sind nichtdestoweniger unter einander vergleichbar.

Es erübrigt ferner noch einen Punkt zu berühren, nämlich den, dass die Polarisation des Rübensaftes überhaupt als Ausdruck eines absolut richtigen Werthes vielfach in Zweifel gezogen wird. Man stützt sich

(Fortsetzung siehe Seite 755).

Oswald's Polarisationstabelle, ohne Berücksichtigung der Saftdichte.

A. Ohne Bleiessig.

Grade	Procente	Zehntel-Grade	Procente	Grade	Procente	Zehntel-Grade	Procente
1	0,26			51	12,64	1	0,02
2	0,52			52	12,88	2	0,05
3	0,78			53	13,11	3	0,07
4	1,04			54	13,35	4	0,09
5	1,30			55	13,58	5	0,12
6	1,55			56	13,81	6	0,14
7	1,81	1	0,03	57	14,05	7	0,16
8	2,07	2	0,05	58	14,28	8	0,19
9	2,32	3	0,08	59	14,51	9	0,21
10	2,58	4	0,10	60	14,74		
11	2,83	5	0,13	61	14,98		
12	3,09	6	0,15	62	15,21		
13	3,34	7	0,18	63	15,44		
14	3,60	8	0,20	64	15,67		
15	3,85	9	0,23	65	15,90		
16	4,10			66	16,13		
17	4,35			67	16,36		
18	4,61			68	16,58		
19	4,86			69	16,81		
20	5,11			70	17,04		
21	5,36			71	17,27		
22	5,61			72	17,49		
23	5,86			73	17,72		
24	6,11			74	17,95		
25	6,35			75	18,17		
26	6,60			76	18,40		
27	6,85			77	18,62		
28	7,09	1	0,02	78	18,85		
29	7,34	2	0,05	79	19,07		
30	7,59	3	0,07	80	19,29		
31	7,83	4	0,10	81	19,52	1	0,02
32	8,08	5	0,12	82	19,74	2	0,04
33	8,32	6	0,15	83	19,96	3	0,07
34	8,57	7	0,17	84	20,18	4	0,09
35	8,81	8	0,20	85	20,41	5	0,11
36	9,05	9	0,22	86	20,63	6	0,13
37	9,29			87	20,85	7	0,16
38	9,54			88	21,07	8	0,18
39	9,78			89	21,29	9	0,20
40	10,02			90	21,51		
41	10,26			91	21,73		
42	10,50			92	21,95		
43	10,74			93	22,16		
44	10,98			94	22,38		
45	11,22			95	22,60		
46	11,46			96	22,82		
47	11,69			97	23,03		
48	11,93			98	23,25		
49	12,17			99	23,46		
50	12,40			100	22,68		

B. Mit Bleiessig.

Grade	Procente	Zehntel-Grade	Procente	Grade	Procente	Zehntel-Grade	Procente
1	0,29	1	0,03	51	13,84	1	0,03
2	0,57	2	0,06	52	14,09	2	0,05
3	0,86	3	0,09	53	14,35	3	0,08
4	1,14	4	0,11	54	14,60	4	0,10
5	1,42	5	0,14	55	14,86	5	0,13
6	1,71	6	0,17	56	15,11	6	0,15
7	1,99	7	0,20	57	15,37	7	0,18
8	2,27	8	0,23	58	15,62	8	0,20
9	2,55	9	0,26	59	15,87	9	0,23
10	2,83			60	16,13		
11	3,11			61	16,38		
12	3,39	1	0,03	62	16,63		
13	3,67	2	0,06	63	16,88		
14	3,95	3	0,08	64	17,13		
15	4,23	4	0,11	65	17,38		
16	4,51	5	0,14	66	17,63		
17	4,78	6	0,17	67	17,88		
18	5,06	7	0,19	68	18,13		
19	5,33	8	0,22	69	18,38		
20	5,61	9	0,25	70	18,62		
21	5,88			71	18,87		
22	6,15			72	19,12	1	0,02
23	6,43			73	19,36	2	0,05
24	6,70			74	19,61	3	0,07
25	6,97			75	19,85	4	0,10
26	7,24			76	20,10	5	0,12
27	7,51			77	20,34	6	0,15
28	7,78			78	20,58	7	0,17
29	8,05	1	0,03	79	20,83	8	0,20
30	8,32	2	0,05	80	21,07	9	0,22
31	8,59	3	0,08	81	21,31		
32	8,86	4	0,11	82	21,55		
33	9,12	5	0,13	83	21,79		
34	9,39	6	0,16	84	22,03		
35	9,66	7	0,19	85	22,27		
36	9,92	8	0,21	86	22,51		
37	10,19	9	0,24	87	22,75		
38	10,45			88	22,99		
39	10,71			89	23,23		
40	10,98			90	23,46		
41	11,24			91	23,70		
42	11,50			92	23,94		
43	11,76			93	24,17		
44	12,03			94	24,41		
45	12,29			95	24,64		
46	12,55			96	24,88		
47	12,80			97	25,11		
48	13,06			98	25,35		
49	13,32			99	25,58		
50	13,58			100	25,81		

Oswald's Tafel zum Gebrauche beim Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Polarisationsinstrumente, unter Berücksichtigung der beobachteten Saftdichten.

Vereinfacht durch Beschränkung auf ganze und halbe Procente.

(Ohne Bleiessig.)

Polarisationsgrade	Saftdichte in Procenten Brix-Balling.									
	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
1	0,260	0,260	0,259	0,259	0,258	0,258	0,257	0,257	0,256	0,256
2	0,521	0,520	0,519	0,518	0,517	0,516	0,515	0,514	0,513	0,512
3	0,781	0,780	0,778	0,777	0,775	0,774	0,772	0,771	0,769	0,768
4	1,042	1,040	1,038	1,036	1,034	1,032	1,030	1,028	1,026	1,024
5	1,302	1,300	1,297	1,295	1,292	1,290	1,287	1,285	1,282	1,280
6	1,563	1,560	1,557	1,554	1,551	1,548	1,545	1,5[illegible]	1,539	1,536
7	1,823	1,820	1,816	1,813	1,809	1,806	1,802	1,799	1,795	1,792
8	2,084	2,080	2,076	2,072	2,068	2,064	2,060	2,056	2,052	2,048
9	2,344	2,340	2,335	2,331	2,326	2,322	2,317	2,317	2,308	2,304
10	2,605	2,600	2,595	2,590	2,585	2,580	2,575	2,575	2,565	2,559
	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5
1	0,255	0,255	0,254	0,254	0,253	0,253	0,252	0,252	0,251	0,251
2	0,511	0,510	0,509	0,508	0,507	0,506	0,505	0,504	0,503	0,502
3	0,766	0,765	0,763	0,762	0,760	0,759	0,757	0,756	0,754	0,753
4	1,022	1,020	1,018	1,016	1,014	1,012	1,010	1,008	1,006	1,004
5	1,277	1,275	1,272	1,270	1,267	1,265	1,262	1,260	1,257	1,255
6	1,533	1,530	1,527	1,524	1,521	1,518	1,515	1,512	1,509	1,506
7	1,788	1,785	1,781	1,778	1,774	1,771	1,767	1,763	1,760	1,757
8	2,044	2,040	2,036	2,032	2,027	2,023	2,019	2,015	2,011	2,007
9	2,299	2,295	2,290	2,285	2,281	2,276	2,272	2,267	2,263	2,258
10	2,554	2,549	2,544	2,539	2,534	2,529	2,524	2,519	2,514	2,509
	10,0	10,5	11,0	11,5	12,0	12,5	13,0	13,5	14,0	14,5
1	0,250	0,250	0,249	0,249	0,248	0,248	0,247	0,247	0,246	0,246
2	0,501	0,500	0,499	0,498	0,497	0,496	0,495	0,494	0,493	0,492
3	0,751	0,750	0,748	0,747	0,745	0,744	0,742	0,741	0,739	0,738
4	1,002	1,000	0,998	0,996	0,994	0,992	0,990	0,988	0,986	0,984
5	1,252	1,250	1,247	1,245	1,242	1,240	1,237	1,235	1,232	1,230
6	1,503	1,500	1,497	1,494	1,491	1,488	1,484	1,482	1,479	1,476
7	1,753	1,750	1,746	1,743	1,739	1,735	1,732	1,728	1,725	1,722
8	2,003	1,999	1,995	1,991	1,987	1,983	1,979	1,975	1,971	1,967
9	2,254	2,249	2,245	2,240	2,236	2,231	2,227	2,222	2,218	2,213
10	2,504	2,499	2,494	2,489	2,484	2,479	2,474	2,469	2,464	2,459

Polarisationsgrade	Saftdichte in Procenten Brix-Balling.									
	15,0	15,5	16,0	16,5	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	19,5
1	0,245	0,245	0,244	0,244	0,243	0,243	0,242	0,242	0,241	0,241
2	0,491	0,490	0,489	0,488	0,487	0,486	0,485	0,484	0,483	0,482
3	0,736	0,735	0,733	0,732	0,730	0,729	0,727	0,726	0,724	0,723
4	0,982	0,980	0,978	0,976	0,974	0,972	0,970	0,968	0,966	0,964
5	1,227	1,225	1,222	1,220	1,217	1,215	1,212	1,210	1,207	1,205
6	1,473	1,470	1,467	1,464	1,461	1,458	1,455	1,452	1,449	1,446
7	1,718	1,714	1,711	1,708	1,704	1,701	1,697	1,694	1,690	1,687
8	1,963	1,959	1,955	1,951	1,948	1,944	1,940	1,936	1,932	1,928
9	2,209	2,204	2,200	2,195	2,191	2,186	2,182	2,178	2,173	2,169
10	2,454	2,449	2,444	2,439	2,434	2,429	2,424	2,420	2,415	2,410
	20,0	20,5	21,0	21,5	22,0	22,5	23,0	23,5		
1	0,240	0,240	0,239	0,239	0,238	0,238	0,237	0,237		
2	0,481	0,480	0,479	0,478	0,477	0,476	0,475	0,474		
3	0,721	0,720	0,718	0,717	0,715	0,714	0,712	0,711		
4	0,962	0,960	0,958	0,956	0,954	0,952	0,950	0,948		
5	1,202	1,200	1,197	1,195	1,192	1,190	1,187	1,185		
6	1,443	1,440	1,437	1,134	1,431	1,428	1,425	1,422		
7	1,683	1,680	1,676	1,673	1,669	1,666	1,662	1,659		
8	1,924	1,920	1,916	1,912	1,908	1,904	1,900	1,896		
9	2,164	2,160	2,155	2,151	2,146	2,142	2,137	2,133		
10	2,405	2,400	2,395	2,390	2,385	2,380	2,375	2,370		

Polarisationstafel für das Mitscherlich'sche Instrument ohne Rücksicht auf das specifische Gewicht der Lösungen.

(Ohne Bleiessig.)

Polarisationsgrade	Zucker Gewichtsproc.	Polarisationsgrade	Zucker Gewichtsproc.	Polarisationsgrade	Zucker Gewichtsproc.	Polarisationsgrade	Zucker Gewichtsproc.
1	0,740	5,7	4,201	10,4	7,570	15,1	10,859
1,1	0,814	5,8	4,274	10,5	7,640	15,2	10,928
1,2	0,888	5,9	4,347	10,6	7,710	15,3	10,997
1,3	0,962	6	4,420	10,7	7,780	15,4	11,066
1,4	1,036	6,1	4,493	10,8	7,850	15,5	11,135
1,5	1,110	6,2	4,566	10,9	7,920	15,6	11,204
1,6	1,184	6,3	4,639	11	7,990	15,7	11,273
1,7	1,258	6,4	4,712	11,1	8,061	15,8	11,342
1,8	1,332	6,5	4,785	11,2	8,132	15,9	11,411
1,9	1,406	6,6	4,858	11,3	8,203	16	11,480
2	1,480	6,7	4,931	11,4	8,274	16,1	11,547
2,1	1,554	6,8	5,004	11,5	8,345	16,2	11,614
2,2	1,628	6,9	5,077	11,6	8,416	16,3	11,681
2,3	1,702	7	5,150	11,7	8,487	16,4	11,748
2,4	1,776	7,1	5,221	11,8	8,558	16,5	11,815
2,5	1,850	7,2	5,292	11,9	8,629	16,6	11,882
2,6	1,924	7,3	5,363	12	8,700	16,7	11,949
2,7	1,998	7,4	5,434	12,1	8,770	16,8	12,016
2,8	2,072	7,5	5,505	12,2	8,840	16,9	12,083
2,9	2,146	7,6	5,576	12,3	8,910	17	12,150
3	2,220	7,7	5,647	12,4	8,980	17,1	12,218
3,1	2,294	7,8	5,718	12,5	9,050	17,2	12,286
3,2	2,368	7,9	5,789	12,6	9,120	17,3	12,354
3,3	2,442	8	5,860	12,7	9,190	17,4	12,422
3,4	2,516	8,1	5,932	12,8	9,260	17,5	12,490
3,5	2,590	8,2	6,004	12,9	9,330	17,6	12,558
3,6	2,664	8,3	6,076	13	9,400	17,7	12,626
3,7	2,738	8,4	6,148	13,1	9,470	17,8	12,694
3,8	2,812	8,5	6,220	13,2	9,540	17,9	12,762
3,9	2,886	8,6	6,292	13,3	9,610	18	12,830
4	2,960	8,7	6,364	13,4	9,680	18,1	12,898
4,1	3,033	8,8	6,436	13,5	9,750	18,2	12,966
4,2	3,106	8,9	6,508	13,6	9,820	18,3	13,034
4,3	3,179	9	6,580	13,7	9,890	18,4	13,102
4,4	3,252	9,1	6,651	13,8	9,960	18,5	13,170
4,5	3,325	9,2	6,722	13,9	10,030	18,6	13,238
4,6	3,398	9,3	6,793	14	10,100	18,7	13,306
4,7	3,471	9,4	6,864	14,1	10,169	18,8	13,374
4,8	3,544	9,5	6,935	14,2	10,238	18,9	13,442
4,9	3,617	9,6	7,006	14,3	10,307	19	13,510
5	3,690	9,7	7,077	14,4	10,376	19,1	13,577
5,1	3,763	9,8	7,148	14,5	10,445	19,2	13,644
5,2	3,836	9,9	7,219	14,6	10,514	19,3	13,711
5,3	3,909	10	7,290	14,7	10,583	19,4	13,778
5,4	3,982	10,1	7,360	14,8	10,652	19,5	13,845
5,5	4,055	10,2	7,430	14,9	10,721	19,6	13,912
5,6	4,128	10,3	7,500	15	10,790	19,7	13,979

Polarisationsgrade	Zucker Gewichtsproc.	Polarisationsgrade	Zucker Gewichtsproc.	Polarisationsgrade	Zucker Gewichtsproc.	Polarisationsgrade	Zucker Gewichtsproc.
19,8	14,046	24,9	17,434	30	20,710	35,1	23,912
19,9	14,113	25	17,500	30,1	20,774	35,2	23,974
20	14,180	25,1	17,565	30,2	20,838	35,3	24,036
20,1	14,247	25,2	17,630	30,3	20,902	35,4	24,098
20,2	14,314	25,3	17,695	30,4	20,966	35,5	24,160
20,3	14,381	25,4	17,760	30,5	21,030	35,6	24,222
20,4	14,448	25,5	17,825	30,6	21,094	35,7	24,284
20,5	14,515	25,6	17,890	30,7	21,158	35,8	24,346
20,6	14,582	25,7	17,955	30,8	21,222	35,9	24,408
20,7	14,649	25,8	18,020	30,9	21,286	36	24,470
20,8	14,716	25,9	18,085	31	21,350	36,1	24,532
20,9	14,783	26	18,150	31,1	21,413	36,2	24,594
21	14,850	26,1	18,214	31,2	21,476	36,3	24,656
21,1	14,917	26,2	18,278	31,3	21,539	36,4	24,718
21,2	14,984	26,3	18,342	31,4	21,602	36,5	24,780
21,3	15,051	26,4	18,406	31,5	21,665	36,6	24,842
21,4	15,118	26,5	18,470	31,6	21,728	36,7	24,904
21,5	15,185	26,6	18,534	31,7	21,791	36,8	24,966
21,6	15,252	26,7	18,598	31,8	21,854	36,9	25,028
21,7	15,319	26,8	18,602	31,9	21,917	37	25,090
21,8	15,386	26,9	18,726	32	21,980	37,1	25,151
21,9	15,453	27	18,790	32,1	22,043	37,2	25,212
22	15,520	27,1	18,855	32,2	22,106	37,3	25,273
22,1	15,586	27,2	18,920	32,3	22,169	37,4	25,334
22,2	15,652	27,3	18,985	32,4	22,232	37,5	25,395
22,3	15,718	27,4	19,050	32,5	22,295	37,6	25,456
22,4	15,784	27,5	19,115	32,6	22,358	37,7	25,517
22,5	15,850	27,6	19,180	32,7	22,421	37,8	25,578
22,6	15,916	27,7	19,245	32,8	22,484	37,9	25,639
22,7	15,982	27,8	19,310	32,9	22,547	38	25,700
22,8	16,048	27,9	19,375	33	22,610	38,1	25,760
22,9	16,114	28	19,440	33,1	22,671	38,2	25,820
23	16,180	28,1	19,503	33,2	22,732	38,3	25,880
23,1	16,246	28,2	19,566	33,3	22,793	38,4	25,940
23,2	16,312	28,3	19,629	33,4	22,854	38,5	26,000
23,3	16,378	28,4	19,692	33,5	22,915	38,6	26,060
23,4	16,444	28,5	19,755	33,6	22,976	38,7	26,120
23,5	16,510	28,6	19,818	33,7	23,037	38,8	26,180
23,6	16,576	28,7	19,881	33,8	23,098	38,9	26,240
23,7	16,642	28,8	19,944	33,9	23,159	39	26,300
23,8	16,708	28,9	20,007	34	23,220	39,1	26,361
23,9	16,774	29	20,070	34,1	23,283	39,2	26,422
24	16,840	29,1	20,134	34,2	23,346	39,3	26,483
24,1	16,906	29,2	20,198	34,3	23,409	39,4	26,544
24,2	16,972	29,3	20,262	34,4	23,472	39,5	26,605
24,3	17,038	29,4	20,326	34,5	23,535	36,6	26,666
24,4	17,104	29,5	20,390	34,6	23,598	39,7	26,727
24,5	17,170	29,6	20,454	34,7	23,661	39,8	26,788
24,6	17,236	29,7	20,518	34,8	23,724	39,9	26,849
24,7	17,302	29,8	20,582	34,9	23,787	40	26,910
24,8	17,368	29,9	20,646	35	23,850		

Polarisationstafel für das Mitscherlich'sche Instrument, unter Berücksichtigung der beobachteten Saftdichten.

(Ohne Bleiessig.)

Polarisationsgrade	Saftdichten in Procenten Brix-Balling.							
	10	11	12	13	14	15	16	17
1	0,721	0,718	0,715	0,712	0,710	0,707	0,704	0,701
2	1,442	1,436	1,431	1,425	1,419	1,413	1,407	1,402
3	2,163	2,155	2,146	2,137	2,129	2,120	2,112	2,103
4	2,885	2,873	2,861	2,850	2,838	2,827	2,815	2,803
5	3,006	3,591	3,576	3,562	3,548	3,534	3,519	3,505
6	4,326	4,309	4,292	4,275	4,257	4,239	4,222	4,206
7	5,047	5,027	5,007	4,987	4,967	4,945	4,925	4,906
8	5,768	5,745	5,722	5,699	5,676	5,653	5,630	5,607
9	6,490	6,464	6,438	6,412	6,386	6,361	6,335	6,308
10	7,211	7,182	7,153	7,125	7,097	7,067	7,038	7,009
	18	19	20	21	22	23	24	25
1	0,698	0,695	0,692	0,690	0,687	0,684	0,681	0,678
2	1,396	1,390	1,384	1,379	1,373	1,367	1,362	1,356
3	2,094	2,086	2,077	2,068	2,060	2,052	2,043	2,035
4	2,792	2,780	2,769	2,758	2,746	2,734	2,723	2,713
5	3,490	3,476	3,462	3,448	3,434	3,419	3,405	3,390
6	4,189	4,171	4,155	4,138	4,120	4,104	4,086	4,068
7	4,884	4,866	4,846	4,826	4,807	4,787	4,767	4,746
8	5,584	5,562	5,539	5,516	5,494	5,472	5,448	5,425
9	6,282	6,257	6,231	6,206	6,180	6,154	6,129	6,105
10	6,981	6,953	6,925	6,896	6,868	6,839	6,810	6,781

Polarisationstafel für das Soleil-Dubosq'sche Instrument, unter Berücksichtigung der beobachteten Saftdichten.

(Ohne Bleiessig.)

Polarisationsgrade	Saftdichten in Procenten Brix-Balling.							
	10	11	12	13	14	15	16	17
1	0,157	0,156	0,155	0,155	0,155	0,154	0,153	0,153
2	0,315	0,313	0,312	0,311	0,309	0,308	0,306	0,306
3	0,472	0,470	0,468	0,465	0,464	0,462	0,461	0,459
4	0,629	0,626	0,624	0,621	0,619	0,617	0,615	0,612
5	0,786	0,783	0,780	0,776	0,773	0,770	0,767	0,764
6	0,943	0,940	0,936	0,932	0,928	0,924	0,921	0,916
7	1,100	1,095	1,092	1,087	1,082	1,078	1,074	1,070
8	1,257	1,253	1,247	1,242	1,237	1,232	1,227	1,223
9	1,415	1,409	1,403	1,398	1,392	1,386	1,381	1,375
10	1,572	1,566	1,560	1,553	1,547	1,540	1,534	1,528
	18.	19	20	21	22	23	24	25
1	0,152	0,151	0,151	0,150	0,150	0,149	0,148	0,148
2	0,305	0,303	0,302	0,301	0,299	0,297	0,297	0,295
3	0,456	0,455	0,453	0,451	0,449	0,447	0,446	0,444
4	0,609	0,606	0,604	0,601	0,599	0,596	0,593	0,591
5	0,761	0,758	0,755	0,752	0,748	0,745	0,742	0,739
6	0,913	0,909	0,905	0,902	0,898	0,894	0,890	0,886
7	1,066	1,062	1,056	1,052	1,048	1,044	1,039	1,035
8	1,217	1,212	1,207	1,203	1,197	1,193	1,187	1,183
9	1,370	1,364	1,358	1,352	1,346	1,342	1,336	1,331
10	1,521	1,515	1,509	1,503	1,497	1,490	1,484	1,478

hierbei wesentlich auf den Umstand, dass im Rübensafte neben Zucker Stoffe vorkommen, welche einen Einfluss auf das polarisirte Licht ausüben, welche also optisch activ sind. Mit der Erweiterung unserer Kenntniss über diese Stoffe muss man allerdings eingestehen, dass die Rüben nicht selten optisch active Stoffe enthalten, welche das durch das Polarimeter erhaltene Resultat beeinflussen müssen. Von den in den Rübensäften nachgewiesenen Verbindungen, welche den polarisirten Lichtstrahl beeinflussen, sind zu nennen: Asparagin, Asparaginsäure, Aepfelsäure und deren Salze, Citronensäure, Arabinsäure, Dextran, Invertzucker, Lävulose, Dextrose etc. Von allen diesen Körpern, auf welche nochmals zurückzukommen wir bei „Nichtzucker" Gelegenheit haben werden, scheinen in den Rüben bei normalen Verhältnissen nur so geringe Mengen vorhanden zu sein, dass unter keinen Umständen ein fehlerhaftes Resultat zu befürchten ist. Anders verhält es sich bei beschädigten oder unreifen Rüben; hier spielen die Zersetzungsvorgänge eine so grosse Rolle und lassen einzelne Stoffe in solcher Menge entstehen — Asparagin, Arabinsäure, Dextran, Invertzucker —, dass durch dieselben das Polarisationsresultat wesentlich geändert wird. Man ist deshalb bestrebt gewesen, Methoden aufzufinden, um den durch das Vorhandensein dieser Stoffe entstehenden Fehler auszuschliessen. Der Bleiessig, sonst das beste Fällungsmittel, macht diese Stoffe nicht unschädlich; und andere zur Entfernung solcher Verbindungen angegebene Mittel sind auch nur mit wenig Glück angewendet worden. Erst in neuerer Zeit scheint eine Methode sich Bahn brechen zu wollen, welche in ziemlich einfacher Weise alle diese Fehlerquellen zu umgehen sucht. Es ist dies die Sickel'sche Alkoholmethode.

3) Sickel's Alkoholmethode. Sickel[1]) fand im absoluten Alkohol ein Mittel, welches die Quantität und das optische Verhalten des Zuckers im Rübensafte unberührt lässt und zu gleicher Zeit das Rotationsvermögen der im Safte noch etwa gelösten Stoffe (Nichtzucker) beseitigt. Bei Ausführung des Versuches ist das Normalgewicht resp. das halbe Normalgewicht von dem zu untersuchenden Rübensafte abzuwägen, in ein 50-ccm-Kölbchen zu geben, 1 ccm Bleiessig (specif. Gew. 1,235 bis 1,240) hinzuzufügen, mit absolutem Alkohol aufzufüllen und gut umzuschütteln. Beim Mischen wird Contraction stattfinden (nach Sickel 1 ccm betragend); man lasse deshalb die Flüssigkeit 5 Minuten in Ruhe, und — da Erwärmung eintritt — zur Abkühlung stehen; fülle von Neuem bis zur Marke auf und filtrire. Verdunstungsverluste sind sorgfältigst zu vermeiden; dieselben sind dann nur unbedeutend und bewirken nach Sickel für Temperaturänderungen von je 1° C. innerhalb der Temperaturen von 12 bis 22° C. eine Volumabnahme der Flüssigkeit um 0,04 Proc. Beim Polarisiren sind Messing-

[1]) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1877. 779.

röhren anzuwenden, weil bei Glasröhren der zum Befestigen der Messingkapseln verwendete Kitt von dem alkoholischen Filtrat aufgelöst wird.

Was die im Rübensafte etwa vorhandenen activen Nichtzuckerstoffe anlangt, so wird nach Sickel der Invertzucker, wenn nicht mehr als 0,5 Proc. vorhanden sind, in alkalischer Lösung durch Alkoholzusatz für die polarimetrische Beobachtung unschädlich gemacht; das Dextrin und Dextran werden vollständig ausgefällt (auch von Scheibler beobachtet). Das Asparagin soll nach Sickel erst in 1000 Thln. 80procentigem oder in 500 Thln. 50procentigem Alkohol löslich sein, die Asparaginsäure ist in kaltem Alkohol überhaupt unlöslich (von Plisson und Scheibler ebenfalls beobachtet). Die Arabinsäure, welche in Alkohol löslich ist, werde in reinem Zustande bei Gegenwart eines dritten Körpers gefällt; äpfelsaure Salze wären, wie schon Berzelius beobachtete, in Alkohol unlöslich. — Die der Sickel'schen Methode namentlich von Landolt [1]) gemachten Vorwürfe, dass der Rohrzucker in alkoholischer Lösung ein wenn auch nur wenig geringeres Drehungsvermögen als in wässriger Lösung habe, sind durch neuere Versuche Sickel's [2]) und unabhängig von diesen durch diejenigen Seiffart's [3]) als nicht stichhaltig anzuerkennen; nach den neuesten Mittheilungen ergiebt sich, dass das Drehungsvermögen des Rohrzuckers durch Alkohol gar nicht beeinflusst wird.

Es lässt sich nicht leugnen, dass die Sickel'sche Methode der jetzt üblichen an Genauigkeit überlegen ist; auch Scheibler benutzt ja in seinem Extractionsapparat den Alkohol als Mittel, um etwa activ wirkende Stoffe für die Polarisation unschädlich zu machen. Sickel [4]) erachtet denn auch die Scheibler'sche Extraction in Verbindung mit seiner Alkoholmethode für äusserst zuverlässig, hält jedoch für besser, um alle Nichtzuckerstoffe für die Polarisation unwirksam zu machen, als Polarisationsflüssigkeit Alkohol von 70 bis 74 Vol.-Proc. und nicht, wie Scheibler vorgeschrieben, von 35 bis 40 Vol.-Proc. anzuwenden.

4) Methode von Eisfeldt und Follenius. Eine etwas umständlichere aber nach Angabe der Autoren vollkommnere Methode als die eben erörterte, haben Eisfeldt und Follenius [5]) bekannt gemacht. Nach derselben wird der Rübensaft mit 2 ccm $^1/_2$ Normalkupferlösung und 2 ccm Anderthalb-Normal-Natronlauge im Dampfbade 10 bis 15 Minuten lang erwärmt; tritt eine Ausscheidung von rothem Kupferoxydul ein und ist

---

[1]) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reichs 1877. 799, und Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, S. 208.

[2]) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reichs 1879. 696.

[3]) Scheibler's Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie III, 130.

[4]) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reichs 1879. 692.

[5]) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie des Deutsch. Reichs 1879. 728.

kein Kupfer mehr in Lösung, so werden weitere je 3 ccm von beiden Lösungen hinzugegeben; zu der noch warmen Flüssigkeit fügt man ausserdem 8 ccm der Kupfer- und der Natronlösung (bei Gegenwart von Invertzucker noch je 5 ccm) und lässt dieselbe auf Normaltemperatur erkalten. Das Alkalihydroxyd wird mit 5 ccm Normalessigsäure neutralisirt und dann werden 10 ccm Bleizuckerlösung (mit 35 Proc. krystallisirtem Salz) und 9 bis 11 ccm $^1/_2$ Normal-Ferrocyankaliumlösung (um Kupferüberschuss zu entfernen) hinzugesetzt; die Flüssigkeit wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht, filtrirt, polarisirt und darauf wird nach üblicher Methode berechnet.

Die $^1/_2$ Normal-Kupferlösung enthält im Liter das Gewicht eines Molecüls Kupfervitriol, ausgedrückt in Gramm (124,7 g im Liter), die $^1/_2$ Normal-Ferrocyankaliumlösung enthält das eines Molecüls Ferrocyankalium im Liter (211 g). Bei Anwendung von 10 ccm Anderthalb-Normal-Natronlauge sind 6,7 ccm nöthig, um aus 10 ccm der Kupferlösung alles Kupfer auszufällen, und der Ueberschuss von 3,3 ccm genügt, das ausgefällte Oxyd bei Gegenwart von Zucker wieder zu lösen. Durch die alkalische Kupferlösung wird nach der Verfasser Versuchen Trauben- und Invertzucker zerstört, Asparagin und Asparaginsäure werden in Verbindungen ohne Drehungsvermögen übergeführt; Aepfelsäure bildet mit der Kupferlösung unlösliche basische Kupfersalze — abscheidbar durch Bleizuckerlösung —; Rübengummilösung mit Kupferlösung (10 ccm) erwärmt, giebt einen voluminösen Niederschlag, nach Zusatz von Essigsäure (5 ccm), 10 ccm Bleizucker und ebensoviel Ferrocyankaliumlösung ist das Filtrat ohne Einfluss auf die Polarisationsebene. Dextrin, Dextran, ebenso behandelt, liefern gleichfalls optisch inactive Filtrate. — Für den Niederschlag der vielen Fällungen ist eine Correction anzubringen, welche zu ermitteln ist. — In den Fabriklaboratorien hat diese Mothode noch nicht Eingang gefunden. — Handelt es sich nur darum, den Fehler, welcher durch Drehung des Asparagins hervorgerufen wird, zu vermeiden, so haben Champion und Pellet[1]) eine Methode empfohlen, auf welche wir nur verweisen; in den meisten Fällen ist Sickel's Methode der Einfachheit und der hinreichenden Genauigkeit wegen vorzuziehen, sobald active Stoffe im Rübensafte vermuthet werden; doch wird in der Praxis bei normalen Rüben der durch die Anwesenheit fremder drehender Stoffe vielleicht entstehende Fehler fast überall vernachlässigt.

Nichtzucker. Nachdem nun der Zuckergehalt im Safte ermittelt worden ist, wird derselbe in der Praxis auf Rübe berechnet, indem man ziemlich allgemein 95 Proc. Saft annimmt, wenn es nicht vorgezogen wird, häufig Saftbestimmungen auszuführen, um unter Zugrundelegung der gefundenen Mittelwerthe die Rechnung vorzunehmen. Sind Zuckergehalt und Trockensubstanzgehalt (Spindelangabe) gefunden, so bestimmt man

[1]) Zeitschr. f. analytische Chemie 1877, 1.

die fremden Stoffe durch einfache Subtraction; man bezeichnet die Differenz zwischen Spindelangabe und Zuckergehalt mit dem Namen Nichtzucker. Dieser umfasst also alle im Safte etwa gelöst vorkommenden Stoffe ausser Zucker. Um nun stets einen annähernden Vergleich anderen Saftsorten gegenüber zu haben, berechnet man den Nichtzucker auf 100 Thle. Zucker, oder man berechnet diejenige Menge, welche in 100 Thln. der Gesammtmenge an gelösten Stoffen vorhanden ist. (Spindelangabe : Zuckergehalt = 100 : x.) Die Zahl, welche dieses Verhältniss ausdrückt, nennt man den Quotienten (Factor, Reinheitsquotienten) des Saftes; der Quotient bezieht sich also stets auf 100 Thle. der Trockensubstanz und ein Saft wird um so besser sein, je höher der Quotient liegt. Ein Saft spindele z. B. 15° Brix und habe 12 Proc. Zuckergehalt, so würde sein Quotient $\frac{12}{15} . 100 = 80$ sein, d. h. in 100 Thln. Trockensubstanz wären 80 Thle. Zucker und 20 Thle. Nichtzucker. Dieses Verhältniss (der Reinheitsquotient) ist jedoch nur ein scheinbares, da die Spindelangabe als Trockensubstanzgehalt angenommen ist; es wäre ein wirkliches, wenn die Trockensubstanz direct bestimmt worden wäre. Für technische Zwecke begnügt man sich meistens mit den scheinbaren Werthen, bei theoretischen Versuchen muss jedoch die Ermittelung der wirklichen Trockensubstanz erfolgen. (Ebenso wie man vom Zuckerquotient spricht, kann man auch den Nichtzucker-Quotienten berechnen, $\frac{\text{Nichtzucker}}{\text{Zucker}} . 100$.)

Versuche und Vergleiche zwischen wirklichem und scheinbarem Trockensubstanzgehalt haben ergeben, dass der scheinbare von der Spindel stets zu hoch angegeben wird, dass also der Nichtzuckergehalt zu hoch gefunden wird. Man hommt der Wahrheit ziemlich nahe, wenn man den scheinbaren Nichtzuckergehalt mit 0,8 multiplicirt und den Quotienten hiernach rectificirt.

Will man die wirkliche Reinheit des Saftes ermitteln, so muss die Trockensubstanz direct bestimmt werden, was durch die Wasserbestimmung resp. durch Austrocknung des Saftes geschieht. Man mengt mittelst eines Glasstäbchens eine gewogene Menge Saft mit einer bekannten Menge trocknem Sand, erwärmt anfangs gelinde, dann bei 100° so lange bis ein constantes Gewicht erzielt ist. Erkaltenlassen im Exsiccator und nachheriges schnelles Wägen ist nothwendig, da der getrocknete Saft begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Aus dem Gewichtsverluste ist der procentische Wassergehalt, und durch Abzug von 100 der Trockensubstanzgehalt zu berechnen. Der Sand zum Austrocknen der Säfte (Füllmassen, Melassen — überhaupt zuckerhaltiger Substanzen) wird durch Schlämmen von Flusssand, Behandeln mit Salzsäure, Waschen, Trocknen und Glühen bereitet.

In der Industrie theilt man den Nichtzucker in zwei Classen, in den anorganischen und den organischen Nichtzucker.

1) Anorganischer Nichtzucker. *Aeltere Methode.* Mit dem Namen anorganischer Nichtzucker bezeichnet man den unverbrennlichen Rückstand, welcher beim Einäschern des Zuckersaftes zurückbleibt; man nennt ihn auch Asche, und bestimmt denselben dadurch, dass eine gewogene Saftmenge in einer Platinschale langsam eingetrocknet und dann vorsichtig verkohlt wird. Die Saftkohle verbrennt nicht vollkommen (brennt sich nicht weiss); es ist deshalb nöthig, dieselbe mit heissem Wasser zu extrahiren und auszukochen, bis sämmtliche löslichen Salze aus der Kohle entfernt sind; dann verbrennt sie nach dem Trocknen rasch und vollständig. Man setzt darauf die durch die Auskochungen erhaltenen Lösungen hinzu, verdampft im Wasserbade zur Trockne und glüht nicht zu stark. Nach dem Erkalten wägt man und berechnet auf die angewandte Saftmenge.

Methode nach Scheibler. Da die eben erwähnte Methode immerhin umständlich und zeitraubend ist, so bedient man sich in der Praxis vielfach der Scheibler'schen, welche, zwar schneller zum Ziele führend, nicht ganz genau ist und sich für die Weiteruntersuchung des Rückstandes nicht eignet. — Nach derselben wird eine gewogene Menge Saft wie oben eingetrocknet, die eingedickte Masse wird mit 5 bis 6 Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt und an einem warmen Orte sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit erhitzt man anfangs gelinde, später stärker in einer Platinmuffel, bis die Asche weiss oder von darin enthaltenem Eisenoxyd röthlich gefärbt ist; keineswegs darf die Asche schwarz oder grau sein, da sonst nicht vollständig verbrannte Kohlenpartikelchen ihr beigemischt sind. Nach dem Wägen zieht man vom gefundenen Werthe $^1/_{10}$ des Betrages ab (oder man multiplicirt die gefundene Menge mit 0,9) als Correction für das höhere Aequivalentgewicht der in Form von Sulfaten gewogenen Salze, den Carbonaten gegenüber.

Es ist eine zur Zeit noch offene Streitfrage, ob mit dem Abzug von $^1/_{10}$ (oder Multiplication des Werthes mit 0,9) ein der Wirklichkeit entsprechender Ausdruck für die Aschenmenge gefunden ist; in Deutschland neigt man dieser Ansicht im bejahenden Sinne zu und bringt allgemein $^1/_{10}$ in Abzug, während in Frankreich eine andere Ansicht über diesen Punkt herrscht und allgemein $^2/_{10}$ in Abzug gebracht werden. Die ersterwähnte Methode giebt einem Zweifel in dieser Beziehung nicht Raum.

Man bezeichnet die Asche, welche nach der Scheibler'schen Methode mit Schwefelsäure behandelt ist, mit Asche „gewogen als Sulfat", während die Asche, welche durch directes Einäschern, wie oben beschrieben, gewonnen ist, mit Asche „gewogen als Carbonat" bezeichnet wird.

In der Asche finden sich die Elemente Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Eisen und Mangan, welche an Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kieselsäure gebunden sind, ausserdem Kaliumchlorid-Natriumchlorid. Den grössten Antheil bilden die kohlensauren Alkalien (Natrium- und Kaliumcarbonat), welche aus Verbindungen der Alkalien mit organischen Säuren herrühren und beim Verbrennen in Carbonate ver-

wandelt sind. Die Untersuchung der Asche auf die einzelnen Bestandtheile geschieht nach den gewöhnlichen analytischen Methoden. Hinsichtlich der Löslichkeit lässt sich die Asche eintheilen in: a) in Wasser lösliche; b) in Wasser unlösliche, aber in Salzsäure lösliche, und c) in Salzsäure unlösliche.

In der Praxis begnügt man sich meistens mit der Untersuchung des in Wasser löslichen Theils. Diese geschieht entweder durch Titrirung mit Normalsäure und Umrechnung auf Kaliumcarbonat oder dadurch, dass man den Gehalt an Chlor bestimmt und denselben auf Kaliumchlorid berechnet, gleichviel, ob ein grosser Theil des Chlors an Natrium gebunden ist.

2) Der organische Nichtzucker. Die Untersuchung desselben ist im Anhang dieses Capitels, Seite 797, ausführlich beschrieben.

Rückstände der Saftgewinnung. Uebersicht. Je nach der Art der Saftgewinnungsmethode enthalten die Rückstände eine mehr oder weniger grosse Menge zuckerführenden — wenn auch verdünnten — Saft. Weil sich diese Mengen der Fabrikation entziehen, ist eine häufige Controlirung geboten, um diese Verluste nicht zu sehr anwachsen zu lassen.

Für den normalen Fabrikbetrieb handelt es sich vor allem um die Ermittlung des Zuckergehaltes, während die Futterwerthsbestimmungen der Rückstände von Seiten der landwirthschaftlichen Versuchsstationen vorgenommen werden. Oftmals ist auch der Wassergehalt der Rückstände durch vorsichtiges Trocknen in bekannter Weise zu bestimmen.

Obwohl die Bestimmung des Stickstoffgehaltes nicht regelmässig Gegenstand der Laboratorien der Zuckerfabriken ist, wird eine solche vorgenommen werden müssen, sobald man den Futterwerth resp. den Gehalt an Albuminaten feststellen will. Man führt dieselbe mit ganz trocknem Material in fein gepulvertem Zustande nach der bekannten Will und Varrentrapp'schen Methode durch Glühen mit Natronkalk (siehe Fresenius, Quantitative Analyse, VI. Aufl.) aus. Die gefundene Stickstoffmenge berechnet man nach Multiplication mit dem Factor 6,25 auf Albuminate.

Zuckergehalt. Diesen ermittelt man entweder durch Polarisation oder durch Inversion. Die letztgenannte Methode wird zwar häufig benutzt, weil von Vielen die Richtigkeit der Polarisation bei so geringen Zuckermengen geleugnet wird, hat aber auf alle Fälle den Nachtheil, welcher oben bei der Traubenzuckerbestimmung erläutert worden ist. Die Bestimmung geschieht dann durch die Gewichtsmethode. Ein Theil Saft wird mit Bleiessig geklärt, mit Natriumsulfat zur Fällung des Bleiüberschusses versetzt und mit Salzsäure invertirt, um nachher abermals mit Natriumcarbonat neutralisirt zu werden. Die Lösung wird mit Fehling'scher Lösung wie üblich behandelt, und der Niederschlag gewogen. Nach Abzug der Filterasche wird das Gewicht des Kupferoxyduls mit 0,43 mul-

tiplicirt; die erhaltene Menge entspricht dann der gesuchten Rohrzuckermenge, welche procentisch umzurechnen ist.

1) *Diffusionsrückstände* (so wie solche, welche vom Macerationsverfahren herrühren) werden in einer Fleischhackmaschine zerkleinert und durch eine kräftig wirkende Presse abgepresst. Der erhaltene Saft wird nach dem Klären mit Bleiessig polarisirt. (Volummethode 50 ccm + $^1/_{10}$ Blei; das am Polarimeter abgelesene Resultat muss um $^1/_{10}$ vermehrt werden, 1° am Polarimeter = 0,26 Proc. Zucker.) Der im Saft gefundene Zuckergehalt wird auf die Schnitzel dadurch berechnet, dass man den Saftgehalt derselben ermittelt. Dieser wird allgemein zu 95 Procent angenommen, das Polarisationsresultat ist deshalb mit 0,95 zu multipliciren.

Die Polarisation muss im 400-mm-Rohr ausgeführt werden, da es sich um nur geringe Zuckermengen handelt. Nöthig ist, diese mit Bleiacetat geklärten Säfte schnell zu filtriren und zu polarisiren, da sich dieselben häufig trüben (Bildung von Bleicarbonat); durch Zusatz eines Tropfens Essigsäure wird letzteres meistens vermieden.

2) *Diffusionsabflusswässer.* Die Abflusswässer, welche aus den Diffuseuren oder den Macerationsgefässen fliessen, werden ebenfalls direct polarisirt, oder vor der Polarisation unter Zusatz von etwas Kalilauge auf $^1/_3$ oder $^1/_2$ des ursprünglichen Volums durch Eindampfen auf dem Wasserbade eingeengt. Vor der Polarisation ist selbstverständlich mit Essigsäure zu neutralisiren und mit Bleiacetat zu klären. Das entsprechende Resultat ist durch 3 bezw. 2 zu dividiren.

Die Abflusswässer schwanken je nach der Arbeitsmethode zwischen 10 bis 130 Proc. vom Rübengewicht; im Allgemeinen dürfen dieselben mehr als 0,2 Proc. Zucker nicht enthalten. Die Rückstände betragen bei Diffusion und Maceration der Menge nach circa 85 Proc. des Rübengewichtes; es ist in den Fabriken üblich, den Zuckerverlust, welchen man bei der Saftgewinnung erleidet, gleich auf Rübe zu berechnen. Man erhält den Verlust an Zucker dadurch, dass man die Zuckermenge der Schnitzel mit 0,85 multiplicirt, oder noch einfacher, indem man die effective Polarisation des Saftes der Schnitzel mit 0,80 multiplicirt. Der Verlust durch die Schnitzel soll bei der Diffusion im Allgemeinen die Zahl 0,3 bis 0,4 Proc. auf Rübe berechnet nicht überschreiten.

3) *Rückstände, herrührend vom Pressverfahren* (hydraulische Pressen, Walzenpressen verschiedener Constructionen, Hoppe'sche Filterpressen etc.). Diese werden derartig untersucht, dass man genau 100 *g* in einem vorher mit Glasstab tarirten Becherglase abwägt und soviel Wasser hinzufügt, dass durch Umrühren mit dem Glasstab ein dünner Brei entsteht. Man digerirt nun einige Zeit auf dem Wasserbade und constatirt nach dem Erkalten die zugesetzte Menge Wasser. Die wässerige Flüssigkeit wird durch ein Tuch gegossen, ausgedrückt und ausgepresst; 100 ccm des gewonnenen Presssaftes werden mit $^1/_{10}$ Bleiacetat geklärt und polarisirt. Der gefundene Zuckergehalt bezieht sich jedoch nicht allein auf das zugesetzte Quantum Wasser, sondern auch auf das in den Rück-

ständen enthaltene Wasser. Zur Zuckerermittelung ist deshalb auch die Kenntniss des Wassergehaltes nöthig, welcher durch einfache Trocknung bei 100 bis 110° gefunden wird. Der Wassergehalt wird der Wassermenge zugezählt. Hätte man z. B. zu 100 g Pressling, welche einen Wassergehalt von 72,5 Proc. gezeigt, 500 g Wasser zugesetzt, so wäre die totale Saftmenge also 572,5 g; hätten nun ferner 100 ccm Saft mit $^1/_{10}$ Bleiacetat geklärt am Polarimeter nach der Correction 3,3 polarisirt, entsprechend 0,858 Proc. Zucker in 100 ccm (3,3 × 0,26), so würden in den Pressrückständen 4,9 Proc. Zucker enthalten gewesen sein. (100 : 0,858 = 572,5 : x.) Wären nun bei einem Verfahren von diesen Rückständen 20,3 Proc. vom Rübengewicht bei der Fabrikation gewonnen worden, so hätte man nach diesem Verfahren 0,995 Proc. Zucker auf Rübe berechnet verloren. (100 : 4,9 = 20,3 : x.) Der Verlust an Zucker auf Rübe berechnet schwankt bei den verschiedenen Methoden; er beträgt beim hydraulischen Pressverfahren 0,8 bis 1,5 Proc. (wird der Rückstand nochmals aufgemaischt und wird zweimal gepresst, so beträgt der Verlust 0,7 bis 1 Proc.), bei den verschiedenen Walzenpressverfahren 0,5 bis 1,3 Proc., beim Hoppe'schen Filterpressverfahren 0,3 bis 0,6 Proc.

Zu beachten ist bei Untersuchung der Pressrückstände, dass ein gutes Durchschnittsmuster genommen wird; die Presskuchen am Rande sind feuchter und zuckerhaltiger, als die Mittelstücke. Liegen nicht feuchte und frische Presslinge, sondern getrocknete Rückstände vor — der Zuckergehalt derselben vermindert sich sehr rasch durch Zersetzung und Gährung —, so ist es nöthig, den durchschnittlichen Wassergehalt der Rückstände zu wissen. Wäre derselbe wie oben angegeben 70 Proc., so hätte man zur Untersuchung nur 30 g, anstatt 100 g (100—70) der getrockneten Rückstände abzuwägen, wenn das Resultat auf die ursprüngliche Substanz gelten soll.

Scheidung und Saturation. 1) *Kalk.* Die Scheidung der Säfte wird durch Calciumhydroxyd bewirkt; von welcher Beschaffenheit dasselbe sein soll, und wie die Untersuchungen desselben auszuführen sind, ist bereits unter Kalk bei den Hülfsrohstoffen (S. 729) angegeben worden. Der Kalk selbst wird trocken oder in Form von Kalkmilch angewandt. Um die nöthige Menge an zu verwendender Kalkmilch zu erfahren, muss dieselbe auf ihren Gehalt an Calciumoxyd untersucht werden. Die Bestimmung erfolgt wie bei Kalk. Zur Vermeidung jeder weitläufigen Rechnung hat Mategczek eine Tabelle entworfen, nach welcher aus der Dichte der Kalkmilch ihr Kalkgehalt zu ersehen ist.

Gehalt der Kalkmilch von verschiedener Dichte.

(Nach Mategczek's Angaben.)

Dichtigkeit nach		1 Kil. Kalk ist enthalten in Liter Kalkmilch.	100 Liter Kalkmilch	
Graden B.	Proc. Brix-Ball.		wiegen kg	enthalten Kalk kg
10	18	7,50	125,9	13,3
11	20	7,10	127,4	14,2
12	21,7	6,70	129,2	15,2
13	23,5	6,30	130,8	16,1
14	25,3	5,88	132,6	17,0
15	27,2	5,50	134,5	18,0
16	29	5,25	136,3	18,9
17	30,9	5,01	138,2	19,8
18	32,7	4,80	139,9	20,7
19	34,6	4,68	141,7	21,6
20	36,5	4,42	143,6	22,4
21	38,3	4,28	145,1	23,3
22	40,2	4,16	146,2	24,0
23	42	4,05	146,9	24,7
24	43,9	3,95	147,4	25,3
25	45,8	3,87	147,8	25,8
26	47,7	3,81	148,1	26,3
27	49,6	3,75	148,4	26,7
28	51,6	3,70	148,6	27,0
29	53,5	3,65	148,8	27,4
30	55,5	3,60	149	27,7

2) *Saturationsgase.* Der mit Kalk versetzte Saft wird mit dem Saturationsgase versetzt, um den Kalk zu fällen. Das Saturationsgas der Zuckerfabriken enthält neben grossen Mengen von atmosphärischer Luft hauptsächlich Kohlendioxyd; ausserdem ist es manchmal durch schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff verunreinigt. Das Gas ist um so brauchbarer, je reiner und je reicher es ist an Kohlendioxyd. Man prüft dasselbe dieserhalb qualitativ auf Schwefligsäure und auf Schwefelwasserstoff. Beide Stoffe können selbstverständlich neben einander nicht vorkommen.

Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd. Um Schwefligsäure nachzuweisen, bedient man sich des Jodstärkepapieres, welches bei Gegenwart derselben seine blaue Farbe verliert. Schwefelwasser-

stoff ist durch Bleipapier nachzuweisen, welches bei Gegenwart desselben durch Bildung von Bleisulfid geschwärzt wird.

Kohlendioxyd. Der Wirkungswerth der Saturationsgase ist durch den Gehalt an Kohlendioxyd bedingt, welcher je nach Darstellungsweise und nach der Einrichtung der Apparate, welche zur Erzeugung dienen, sehr verschieden sein kann.

Die Bestimmung des Kohlendioxyds geschieht dadurch, dass man in einem abgemessenen Volum des zu prüfenden Saturationsgasgemisches das Kohlendioxyd durch Kalilauge vollständig absorbiren lässt. Aus der Volumabnahme ist direct die Menge zu ersehen.

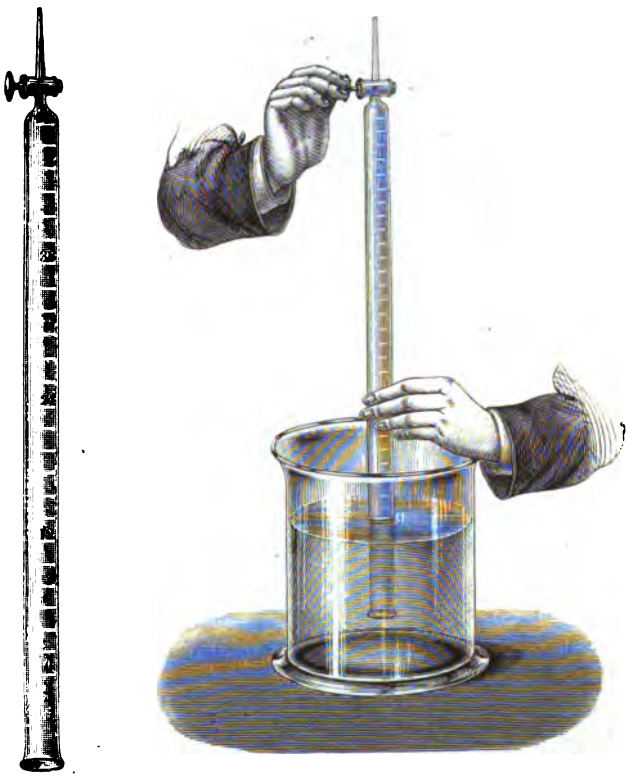
Bei Ausführung des Versuches nimmt man eine in 50 oder 100 Grade getheilte Röhre von etwa 15 mm Weite, füllt dieselbe mit Wasser und setzt sie in ein Gefäss mit Wasser (pneumatische Wanne). Man füllt nun die Röhre unter Wasser mit dem Saturationsgase und lässt eine beliebige Menge Gas (50 oder 100 Theile) eintreten. Am besten geschieht dies durch eine *S* förmige Glasröhre, welche mit einem Gummibeutel in Verbindung steht, in welchem sich das Saturationsgasgemisch befindet. Die Füllung des Gummibeutels geschieht so, dass man das dem Betrieb entnommene Gas mehrmals eintreten und wieder ausströmen lässt, um möglichst alle Luft auszutreiben, ihn nach der Füllung mit einer Klemmschraube verschliesst und mit dem *S* förmigen Rohr in Verbindung bringt. Nachdem man die graduirte Röhre mit dem Gasgemisch unter Wasser gefüllt hat, bringt man in dieselbe ein Stückchen Kaliumhydroxyd und verschliesst sie unter Wasser mit einem Gummifingerhut, in welchem sich 1 bis 2 ccm Wasser befinden, nimmt die Röhre aus dem Wasser heraus, schüttelt mehrmals um, indem man dabei Erwärmung sorgfältig vermeidet, stellt dieselbe wieder in das Wasser, sobald man der vollständigen Absorption sicher ist und öffnet nun den Fingerhut langsam unter Wasser. Der absorbirten Menge Kohlendioxyd entsprechend, dringt Wasser in die Röhre ein und man erfährt, falls eine 100 gradige Röhre angewendet wurde, aus der Volumabnahme (ausgedrückt in Graden) direct den raumprocentigen Gehalt des Gases an Kohlendioxyd.

Das Wasser, welches man als Sperrflüssigkeit anwendet, kann gewöhnliches Wasser sein, nur muss man dasselbe vorher mit Kohlendioxyd vollständig gesättigt haben, damit es beim Versuche nicht noch davon absorbirt. Gesättigte Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit anzuwenden, wie vielfach vorgeschlagen, ist nicht zu rathen, da eine derartige Lösung noch reichlich Kohlendioxyd aufnimmt.

a) *Stammer's Apparat.* Einen einfachen Apparat zur Bestimmung hat Stammer in seinem Lehrbuch für Zuckerfabrikation (Braunschweig 1870, S. 406) beschrieben. Die Einrichtung desselben dürfte aus der Abbildung leicht zu ersehen sein (Fig. 142). Der Apparat, welcher vielfach in Zuckerfabriken verbreitet ist, besteht aus einer mit Hahn versehenen calibrirten Röhre. Dieselbe wird mit Wasser gefüllt in den Wasser ent-

haltenden Glascylinder gestellt. Mittelst übergestülpten Gummischlauches leitet man das Saturationsgas bei geöffnetem Hahn in die Röhre ein und lässt dasselbe einige Minuten lang die Röhre und die Sperrflüssigkeit durchströmen. Nach Schluss des Glashahnes ist die Röhre gefüllt und man trägt nun Sorge, den Nullpunkt einzustellen, indem man den Hahn vorsichtig öffnet, und soviel Gas entweichen lässt, bis das Wasser auf 0° steigt; ist dies der Fall, so sind in der Röhre 50 event. 100 ccm Saturationsgase eingeschlossen. Man verfährt nun ganz in der Weise wie oben

Fig. 142.



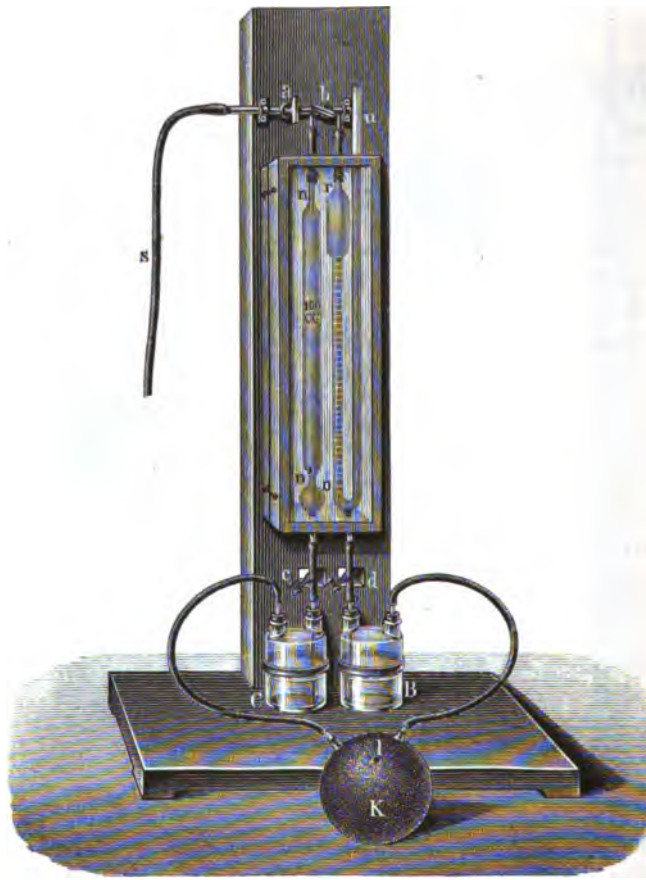
beschrieben ist, und liest, nachdem man den Wasserstand im Cylinder mit dem der Röhre ins Gleichgewicht gebracht hat, die Anzahl Grade ab, welche von dem ursprünglichen Gasvolum absorbirt sind; die Verdoppelung derselben (bei Anwendung von 50 ccm Gas) giebt den Procentgehalt des Saturationsgases an Kohlendioxyd an.

b) *Scheibler's Apparat.* Da die Handhabung des Kaliumhydroxyds immerhin eine mit den Händen auszuführende unangenehme Manipulation ist, so hat Scheibler einen zwar weniger einfachen als den oben beschriebenen Apparat ersonnen, welcher aber angenehm und sicher beim

Gebrauch ist und welcher sich jetzt fast in den meisten deutschen Zuckerfabriken vorfindet.

Nach Scheibler's [1]) eigner Beschreibung besteht der Apparat aus zwei calibrirten Glasröhren nn' und rou, welche beide von einem Glasgehäuse umgeben sind. Letzteres dient dazu, beide Röhren gegen durch Luftströmungen bedingten Temperaturwechsel während der Versuche möglichst zu schützen. Die Röhre nn' (Messröhre) in Fig. 143

Fig. 143.

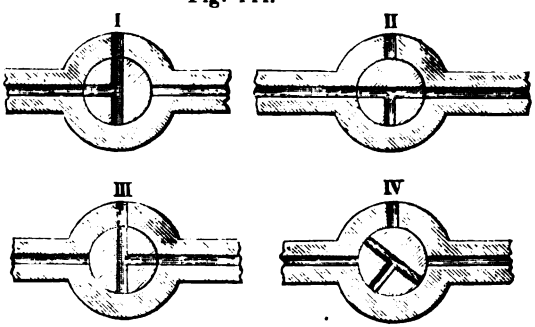


stellt eine Vollpipette dar, welche zwischen ihren dem Glase aufgeätzten Marken n und n' genau 100 ccm Inhalt besitzt; sie dient zum Abmessen

[1]) Anleitung zum Gebrauch des Apparates zur quantitativen volumetrischen Bestimmung der in den Saturationsgasen enthaltenen Kohlensäure von Dr. Carl Scheibler.

des zu prüfenden Saturationsgases. Die andere zweischenklige Röhre *r o u* (Absorptionsröhre) fasst in dem Schenkel linker Hand zwischen den eingeätzten Punkten *r u* und *o* ebenfalls 100 ccm und ist von *o* an nach aufwärts bis zu dem aufgesetzten erweiterten Cylinder, in 40 ccm (mit Unterabtheilungen von je $^1/_5$) getheilt. Dieses geringe Volum genügt, da erfahrungsmässig die Saturationsgase einen Kohlendioxydgehalt von 40 Vol.-Procente nie erreichen. Der Schenkel *u* rechter Hand ist ein gerades, ungetheiltes, oben offenes Glasrohr; es dient als Druckregulator, um ein in den Schenkel *r o u* eingeschlossenes Gas unter dem Drucke des Barometerstandes abmessen zu können. Beide Röhren *n n'* und *r o u* führen mit ihren unteren Enden mittelst Kautschukverbindungen, welche Quetschhähne besitzen, bis auf den Boden der zweihalsigen Flaschen *C* bezw. *B*. Diese Flaschen bilden die verschlossenen Behälter für die in Anwendung kommenden Flüssigkeiten und zwar ist die mit der Vollpipette *n n'* in Verbindung stehende Flasche *C* mit Wasser, welches vorher ein- für allemal mit Kohlendioxyd gesättigt ist [1]), gefüllt, während die mit der U förmigen

Fig. 144.



Röhre *r o u* verbundene Flasche *B* eine Kaliumhydroxydlösung von etwa 1,25 bis 1,30 specif. Gewicht enthält. Die genannten Flüssigkeiten werden durch die nach vorn gerichteten mit Kautschukstöpseln verschliessbaren Tubulaturen der Woulf'schen Flaschen *B* und *C* angefüllt.

Die oberen Enden *n* und *r* der beiden calibrirten Messröhren sind mit zwei Ausgängen eines am oberen Theile des Holzstativ befestigten dreischenkligen Metallrohres direct verbunden, welches die Hähne *a* und *b* besitzt.

Der letztgenannte Hahn *b* ist ein Dreiwegehahn, dessen verschiedene Stellungen (welche an derjenigen des Hahnwirbels erkennbar sind) in Fig. 144 I, II, III und IV sich besonders abgebildet finden.

---

[1]) Das hierzu erforderliche Kohlensäure enthaltende Wasser bereitet man sich in der Weise, dass man durch eine genügende Menge von destillirtem Wasser einige Zeit hindurch Kohlendioxyd (aus Kreide und Salzsäure entwickelt) oder gewöhnliches Saturationsgas leitet.

Bei der Hahnstellung I steht die Vollpipette *n n'* mit der äusseren Luft (durch eine obere freie Ausgangsöffnung im Hahne) in Verbindung; bei der Stellung II communiciren die Röhren *n n'* und *r o u* mit einander, während die obere Ausgangsöffnung verschlossen ist, und bei der Stellung III steht der Schenkel *r o u* mit der äusseren Atmosphäre in Verbindung. Giebt man endlich dem Hahnwirbel die in der Stellung IV angegebene Drehung von 45° Neigung, so sind alle Verbindungen gegen einander abgeschlossen.

Der dritte Ausgang des oben befestigten Metallrohres, der den Hahn *a* trägt, ist mit einem Gummischlauch *s* verbunden, welcher die Bestimmung hat, das zu untersuchende Gas in die Vollpipette *n n'* zu führen. Das freie Ende dieses Schlauches wird mit einem Gasauslasshahn verbunden, der am zweckmässigsten hinter der Kohlensäurepumpe an der Leitung nach den Saturationsgefässen angebracht ist, woselbst dann auch der ganze Apparat seinen Stand erhält. Da das Saturationsgas hinter der Pumpe bekanntlich unter Druck steht, so ist es zweckmässig, dasselbe beim Nichtgebrauch des Apparates durch den Schlauch *s* und durch den Dreiwegehahn in der Stellung II fortdauernd austreten zu lassen; man hat alsdann bei Anstellung eines Versuches jederzeit von dem kurz vorher erzeugten Gase zur Untersuchung vor sich. Der hierdurch bedingte kleine Verlust an Saturationsgas durch dauernde Ausströmung am Dreiwegehahn kann im Fabrikbetriebe nicht in Betracht kommen.

Um die Röhren *m n'* und *r o u* beziehentlich mit den in den Flaschen *B* und *C* befindlichen Flüssigkeiten bequem füllen zu können, dient eine Kautschukkugel *k*, welche durch Kautschukröhren mit den Flaschen *B* und *C* in Verbindung steht. Drückt man diese Kugel mit der Hand zusammen, während man die kleine Oeffnung *l* auf derselben mit dem Daumen verschlossen hält, so befindet sich die Luft in beiden Flaschen *B* und *C* unter Druck und die darin enthaltenen Flüssigkeiten werden in die Röhren *n n'* und *r o u* aufsteigen, sobald man den Quetschhahn *c* oder *d* öffnet.

Die Entleerung der Röhren erfolgt natürlich ohne Mitanwendung der Kugel *k* durch einfaches Ablaufenlassen beim Oeffnen der Quetschhähne *c* und *d*.

Die Bestimmung der Kohlendioxydmenge in dem Saturationsgase geschieht nun mittelst dieses Apparates folgendermaassen: Man füllt zunächst die beiden Röhren *n n'* und *r o u* mit den betreffenden in den Flaschen *B* und *C* befindlichen Flüssigkeiten genau bis zu den Marken *h* und *r* mit Hülfe der Kugel *k* an. Zu dem Ende (beispielsweise um die Vollpipette *n n'* zu füllen) schliesst man den Hahn *a*, giebt dem Dreiwegehahn die Stellung Fig. I, öffnet den unteren Quetschhahn *c* und drückt mit der Hand die Kautschukkugel *k* zusammen, wodurch die Flüssigkeit in die Röhre *n n'* tritt, diese von unten nach oben allmälig füllend; sobald dann der Flüssigkeitsstand in der Röhre genau die Marke *n* erreicht hat, schliesst man den Hahn *c* (oder man kann auch die Flüssigkeit über die

Marke *n* hinausdrücken, bevor man den Quetschhahn *c* schliesst, um dann durch leises Lüften desselben die Flüssigkeit bis zur Marke wieder abfliessen zu lassen). In gleicher Weise füllt man die zweischenklige Röhre *r o u* bis zur Marke *r* genau mit Kalilauge an, indem man dem Dreiwegehahn die Stellung der Figur III ertheilt, den Quetschhahn *d* öffnet und die Kugel *K* zusammenpresst. Demnächst geht man an die Einfüllung des zu prüfenden Gases in die Vollpipette *n n'*. Zu dem Ende wird der an der Leitung angebrachte Haupthahn, sowie der Hahn *a* geöffnet, man giebt dem Dreiwegehahn *b* die Stellung der Figur IV und lässt solange Gas durch den Kautschukschlauch *s* hindurch bei *b* in die Atmosphäre austreten, bis man sicher sein kann, dass der Schlauch *s* sowohl wie die obere Metallröhre bei *a* und *b* mit dem Gase erfüllt sind. Um jedoch sicher zu sein, dass auch in der Glasröhre *n n'* oberhalb der Marke *n* alle Luft ausgetrieben ist, füllt man diese Röhre ein- oder zweimal mit dem Saturationsgase an und bläst dasselbe durch die obere Auslassöffnung am Dreiwegehahn wieder aus. Dies geschieht wie folgt: Man schliesst den Dreiwegehahn (durch Schrägstellung, Figur IV) und öffnet bei offen stehendem Hahn *a* den unteren Quetschhahn *c*, worauf sich von selbst die Röhre *n n'* mit Gas anfüllt. Alsdann schliesst man *a*, öffnet den Dreiwegehahn *b* (Stellung Figur I) und presst die Kugel *K* zusammen, damit das Gas in die Luft entweichen kann. Ist dies, wie bemerkt, zweimal geschehen, so kann der eigentliche Versuch beginnen. — Man schliesst zu dem Ende den Dreiwegehahn (durch Schrägstellung, Fig. IV), öffnet *a* und *c* und lässt soviel des zu prüfenden Gases in die Röhre *n n'* einströmen, dass nicht allein diese selbst, sondern auch noch die unterhalb *n'* angeblasene kleine Glaskugel damit angefüllt ist, die Sperrflüssigkeit mithin unterhalb dieser Glaskugel steht. Alsdann schliesst man den Hahn *a* vollständig ab und drückt durch Zusammenpressen der Kautsckukkugel *K*, bei offenem Hahne *c*, die Sperrflüssigkeit genau bis zur Marke *n'* (oder etwas darüber hinaus, um den Ueberschuss ablaufen zu lassen) in die Höhe und schliesst alsdann auch den Hahn *c*. In Folge dieser letzteren Operation ist das in der Röhre *n n'* eingeschlossene Gas um das Volumen der Glaskugel verdichtet und es genügt alsdann, den Dreiwegehahn *b* nur auf die Dauer von 1 bis 2 Secunden zu öffnen, um den Gasüberschuss aus der Röhre *n n'* in die Atmosphäre austreten zu lassen, d. h. das in der Röhre *n n'* befindliche Gas mit dem gerade herrschenden Barometerstande in Uebereinstimmung zu bringen[1]). Ist dies geschehen, so giebt man dem Dreiwegehahn die Stellung von Fig. II, wodurch die Röhre *n n'* in Communication tritt mit der vorher bis zur Marke *r* mit Kalilauge angefüllten Röhre *r o u*. Man lässt nun durch Oeffnen des Quetschhahnes *d* die in dem Rohrschenkel *u* befindliche Kali-

[1]) Dies ist für die Genauigkeit der Messung durchaus erforderlich, zu welchem Zwecke denn auch die, eine Verdichtung ermöglichende, kleine Glaskugel unterhalb *n'* angeblasen ist.

lauge fast vollständig abfliessen, um so Raum zu gewinnen für die Hinüberdrückung des in der Vollpipette nn' befindlichen Saturationsgases. Ist dies geschehen, so drückt man bei geöffnetem Quetschhahn c soviel des in nn' befindlichen Gases in die Röhre rou hinüber, als das Steigen der Kalilauge in dem Schenkel u ohne überzufliessen gestattet, lässt hierauf das Gas wieder nach nn' zurücktreten u. s. w., d. h. man versetzt durch Drücken und Loslassen der Kugel K die Kalilauge in der Röhre u in eine etwa 10 bis 12 Mal wiederholte auf- und niedersteigende Bewegung, wodurch die Absorption des Kohlendioxyds in dem Schenkel ro wesentlich beschleunigt wird [1]). Schliesslich drückt man dann alles Gas, genau bis zur Marke n, in das Absorptionsrohr ro hinüber, schliesst den Quetschhahn c, stellt die Kalilauge in beiden Schenkeln der Röhre rou nunmehr völlig auf gleiche Höhe ein (durch Abfliessenlassen oder Einpressen von Kalilauge durch den Hahn d), schliesst zunächst auch den Dreiwegehahn b (durch Schrägstellung, Fig. IV) und liest zuletzt den Stand der Kalilauge an der Scala der getheilten Röhre nach einigem Abwarten ab, nachdem man vorher, wenn nöthig nochmals, die Oberfläche der Kalilauge in beiden Schenkeln genau gleichgestellt hat.

Die an der Scala abgelesene Zahl drückt dann sofort, ohne weitere Correction, den Kohlendioxydgehalt des untersuchten Saturationsgases in Volumprocenten aus.

3) *Saturationsschlamm*, (Scheideschlamm). Dieser besteht wesentlich aus Calciumcarbonat, enthält aber auch alle durch Calciumhydroxyd abscheidbaren Stoffe (Calciumsalze der organischen Säuren, stickstoffhaltige Verbindungen, u. a.). Für den Zuckerfabrikanten ist von Interesse sein Gehalt an Zucker, welchen er auch so weit als möglich aus dem Scheideschlamm durch weitere Verarbeitung zu gewinnen bestrebt ist (Pressung, Auslaugung). Zur Untersuchung des Schlammes bedient man sich in den Fabriken meistens des von Scheibler [2]) angegebenen Verfahrens.

Wasserbestimmung. In einer gut durchgemischten Schlammprobe bestimmt man den Wassergehalt derselben nach üblicher Methode [3]).

Zuckerbestimmung. 50 g der Schlammprobe verreibt man mit Wasser in einer Porcellanschale zu einem dünnen völlig gleichmässigen

---

[1]) Hierbei hat man begreiflicherweise nur Sorge zu tragen, dass die Kalilauge in u nicht zu tief sinkt, weil hierdurch atmosphärische Luft in den Schenkel or von unten eintreten und der Versuch misslingen würde.

[2]) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches XIX, 828.

[3]) Obwohl die auf diese Weise durchgeführte Wasserbestimmung mit einem Fehler behaftet ist — durch Ueberführung von kleinen Quantitäten Aetzkalk in Carbonat durch das Kohlendioxyd der Luft —, so ist derselbe doch so gering, dass er für technische Zwecke vollkommen vernachlässigt werden kann. Handelt es sich um ganz genaue Wasserermittelungen, so müsste der Schlamm allerdings in einem Strome wasser- und kohlendioxydfreier Luft in einer geeigneten Vorrichtung bei höherer Temperatur getrocknet werden.

Brei, spült diesen ohne Verlust in eine vorher tarirte Flasche und stellt durch Wägen die Menge des zugefügten Wassers fest, welche meistens etwa 300 g betragen wird. In diese Flüssigkeit leitet man durch Chlorcalcium getrocknetes Kohlendioxyd ein (Fig. 145) (indem man den Kolben öfters umschwenkt), um das noch vorhandene Calciumoxyd in Calciumcarbonat überzuführen und um vorhandenen Zuckerkalk zu zerlegen und in Lösung zu bringen. (Leitet man gewöhnliches, meist feuchtes Saturationsgas ein, so muss selbstverständlich die Ermittelung des Wasserzusatzes nach dem Einleiten vorgenommen werden.)

Fig. 145.

Wird das zugeleitete Kohlendioxyd von der Flüssigkeit nicht mehr aufgenommen, so filtrirt man unter möglichster Vermeidung von Verdunstung. Das klare neutralisirte Filtrat wird unter Zusatz von Bleiessig und nach abermaliger Filtration wie üblich polarisirt.

Beispiel. Ein Schlamm, welcher einen Wassergehalt von 45 Proc. gehabt hätte, wäre mit Wasser zerrieben worden. Wären 50 g desselben mit 310,7 g Wasser vermischt, so würden (310,7 + 22,5 g) 333,2 g Wasser vorhanden sein, in welchem der Zucker nach der Behandlung mit Kohlendioxyd sich gelöst befände. Hätten nun 100 ccm dieser Lösung + $^1/_{10}$ ccm Bleilösung am Polarimeter $1{,}7^0$ polarisirt, so wäre der Zuckergehalt der Lösung (1,7 + 0,17) × 0,26048 = 0,49 Proc.; wenn nun in 100 ccm 0,49 Proc. Zucker waren, so mussten in 333,2 g 1,63 Proc. und in 100 g Schlamm 3,26 Proc. Zucker vorhanden sein.

Bei der Berechnung ist darauf zu achten, dass der in 100 Theilen der Lösung gefundene Zuckergehalt auf das ganze zugesetzte Wasserplus derjenigen Menge Wasser, welche die Feuchtigkeitsbestimmung des Schlammes ergiebt, bezogen werden muss.

Eine elegante und wenig umständliche Methode der Zuckerbestimmung des Scheideschlammes hat neuerdings A. Nord [1]) beschrieben. Derselbe führt sie mit Hülfe des neuen Scheibler'schen Extractionsapparates

[1]) Scheibler's Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie II, 191.

aus. Sind 26,048 g Schlamm — um jede Rechnung zu vermeiden — in die Extractionsröhre in kleinen Stückchen eingeführt, so wird Kohlendioxyd eingeleitet. Nord verschliesst hierauf die Röhre mit Gummistopfen vollständig und lässt sie 12 Stunden ruhig liegen; nach dieser Zeit soll das in der Röhre befindliche Kohlendioxyd den Zuckerkalk und etwa noch vorhandenen Aetzkalk vollständig zersetzt haben. Man extrahirt nun mit Alkohol auf gewöhnliche, bei Besprechung des Scheibler'schen Verfahrens näher beschriebene Weise und polarisirt. Ist die zu polarisirende Flüssigkeit zu 100 ccm aufgefüllt, so werden durch die am Polarimeter abgelesenen Grade die Procente des im Schlamm enthaltenen Zuckers ausgedrückt. (Bei 50 ccm Flüssigkeit ist das Resultat durch 2 zu dividiren.)

Die Zuckerbestimmung kann auch nach der Inversionsmethode ausgeführt werden, obwohl dies selten geschieht. Bei sehr dünnen Lösungen, wo ein kleiner Beobachtungsfehler von grossem Einfluss auf das Resultat wäre, rathen wir im 400-mm-Rohr zu polarisiren oder die Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Kalilauge auf die Hälfte oder auf $^1/_3$ des Volumens einzudampfen, mit Essigsäure zu neutralisiren und dann zu polarisiren. Das Resultat ist selbstverständlich durch 2 oder 3 zu dividiren und dann auf den Schlamm umzurechnen.

Stickstoffbestimmung. Der Stickstoffgehalt des Schlammes wird auf gewöhnliche Weise (Varrentrapp-Will) im getrockneten und fein gepulverten Material bestimmt. Derselbe wird mit dem Factor 6,25 multiplicirt und als Proteïn- (Eiweiss-) Substanz angesehen; er kann als Anhaltspunkt für den Effect der Kalkscheidung genommen werden.

4) *Säfte.* Die Scheidesäfte (erste und zweite Saturation) werden regelmässig untersucht. Man ist bestrebt, die Reinheit derselben festzustellen vor und nach der Scheidung, um einen Anhaltspunkt für die Wirkung derselben zu haben.

Bestimmung der Trockensubstanz. Es ist räthlich — sollen die Reinheitsquotienten Werth haben — die wirklichen Quotienten zu ermitteln, also die wirkliche Trockensubstanz festzustellen (siehe oben beim Saft ausführlich).

Zuckerbestimmung. Die Polarisation der Säfte geschieht wie gewöhnlich; nur müssen diese Säfte, wie überhaupt sämmtliche alkalischen Säfte, vor der Polarisation mit Essigsäure neutralisirt werden, da die Alkalien in Zuckerlösung eine Minderpolarisation erzeugen. Sämmtliche zur Untersuchung dienenden Säfte müssen klar sein und dürfen Kalktheilchen suspendirt nicht enthalten; es ist deshalb anzurathen, dieselben jedesmal vor der Untersuchung zu filtriren.

Bestimmung der Alkalität. Unter Alkalität versteht man in der Zuckerfabrikation die alkalische Reaction der Fabrikproducte, ohne weitere Berücksichtigung, welche alkalischen Stoffe die Eigenschaft hervorbringen. Da nun in erster Linie der Aetzkalk die Säfte alkalisch reagiren macht, so bezieht man auch die Alkalität schlechthin auf Cal-

ciumoxyd. Man titrirt zu dem Ende eine abgewogene Menge Saft (oder ein abgemessenes Volum Saft) mit Normal-Schwefel- (oder Salpeter-) Säure und berechnet aus der verbrauchten Menge Säure den Calciumoxydgehalt. Da die Säfte nur eine geringe Alkalität besitzen, so wendet man meistens Zehntel-Normalsäure an, oder stellt besser den Titer der Säure derartig, dass jeder Cubikcentimeter der verbrauchten Säure 0,01 Proc. CaO neutralisirt. Bei Anstellung des Versuches verdünnt man namentlich die gefärbten Säfte mit wenig Wasser und setzt etwas neutrale Lackmustinctur (oder die in neuerer Zeit vielfach empfohlene Rosolsäure) hinzu. Man bedient sich vortheilhaft flacher weisser Porcellanschalen, in denen die Reaction scharf zu beobachten ist. Für die Fabrikpraxis genügt es, die Säfte zur Titrirung abzumessen, 1 ccm Saft bedeutet dann 1 g. Handelt es sich um genauere Bestimmungen, so ist das Endresultat durch das specifische Gewicht des Saftes zu dividiren. — Der Saft nach der ersten Saturation enthält meistens 0,12 bis 0,25 Proc. Calciumoxyd; der der zweiten Saturation 0,06 bis 0,15 Proc.

Da eine Kalkalkalität für die Weiterverarbeitung des Saftes absolut nothwendig ist, die alkalische Reaction aber ganz oder zum Theil von vielen anderen Stoffen, deren Menge zuweilen sehr schwankend ist, hervorgebracht werden kann, so ist es nöthig, sich ab und zu zu versichern, ob die gefundene Alkalität theilweise von Kalk herrührt, da es vorkommen kann, dass trotz hoher Alkalität den Säften der Kalk ganz fehlt. Zu diesem Zwecke muss der Kalk qualitativ und quantitativ mit Ammonoxalat bestimmt werden.

Sobald es sich um die genaue Ermittelung des Gesammtcalciums handelt, wird man am besten thun, den Saft zu veraschen, den Rückstand mit Salzsäure aufzunehmen und das Calcium nach den gewöhnlichen analytischen Methoden zu bestimmen.

Filtration und Verdampfung. Die Untersuchungen, welche für diese Station nöthig sind, erstrecken sich auf:

1) Feststellung des Effectes der Reinigung, welches durch die Quotientenberechnung, Trockensubstanzbestimmung und Polarisation geschieht. Zweckmässig und erforderlich ist es, die wirklichen Quotienten und nicht die scheinbaren zu ermitteln; nebenbei giebt auch die Aschenuntersuchung Aufschluss (Asche rechnet man bei allen Fabrikproducten auf 100 Theile Zucker, um dadurch einen unmittelbaren Vergleich anstellen zu können). Die Asche auf einzelne Bestandtheile zu untersuchen (nach bekannten analytischen Methoden) ist oft von Vortheil. Bei der Untersuchung der Säfte ist auf eine gute Durchschnittsprobe zu sehen, da mit der Länge der Zeit der Filtrationseffect abnimmt.

2) Bestimmung der Alkalität der Säfte in der Weise, wie unter Scheidung und Saturation (S. 772) ausführlich mitgetheilt ist. Die Alkalität der Dünnsäfte liegt zwischen 0,03 bis 0,10 Proc., die der Dicksäfte zwischen 0,05 bis 0,20 Proc. CaO.

3) Feststellung der Farbe der Säfte. Zur Bestimmung derselben wie aller übrigen zuckerhaltigen Fabrikationsproducte dient der Vergleich der Farbe des zu untersuchenden Products mit einer unveränderlichen Normalfarbe. Die Feststellung der Farbe ist somit gleichzeitig ein Maass für die Entfärbungskraft und daher für die Güte der Knochenkohle. In die Praxis eingebürgert hat sich von vielen zu diesem Zwecke construirten und auch eingeführten Apparaten nur Stammer's verbessertes Farbenmaass, als das einzige Instrument, welches bei gleicher Ausführung gute und brauchbare Resultate in Form absoluter Zahlen giebt: die Fabrikproducte sind deshalb unter sich vergleichbar. — Stammer beschreibt den Apparat, Einrichtung und Gebrauch desselben ausführlich in seinem Lehrbuch für Zuckerfabrikation[1]) mit folgenden Worten:

Fig. 146.

Das Farbenmaass, in Figur 146 in der Vorderansicht dargestellt, besteht aus folgenden Haupttheilen:

a) aus der weiten Saftröhre *I*, unten durch eine Glasscheibe geschlossen, oben offen und seitlich mit einer Erweiterung zum Ein- und Ausgiessen der Flüssigkeiten. Die Saftröhre ist an dem Stativ mittelst zweier Schrauben befestigt und kann erforderlichen Falls (behufs Reinigung etc.) leicht abgenommer werden; b) aus der Maassröhre *III*, unten mit einer Glasscheibe verschlossen und innerhalb der Saftröhre *I* beweglich; c) aus der Farbenglasröhre *II*, mit *III* fest verbunden, unten offen, oben mit dem Farbenglas bedeckt; sie ist mit ihrem unteren Ende mittelst zweier Ringe mit Schrauben fest, aber leicht lösbar mit der Gleitplatte, verbunden, welche, gemeinschaftlich mit anderen Führungen, die senkrechte Verschiebung der verbunde-

[1]) Stammer, Lehrbuch der Zuckerfabrikation, Braunschweig 1874, S. 602.

nen Röhren *II* und *III* sichern. Der Grad dieser Verschiebung wird an der Rückseite des Stativs mittelst Indicator an einer Millimeterscala abgelesen, deren Bruchtheile noch geschätzt werden können. — Das Farbenglas besteht aus zwei verbundenen Glasscheiben; die so hervorgebrachte Färbung ist als Normalform mit 100 bezeichnet.

Ausserdem sind dem Instrumente zwei einfache Farbengläser beigegeben, die an Stelle des Normalglases benutzt werden können; man erhält so die halbe, anderthalbfache oder doppelte Normalfarbe zur Benutzung bei sehr hellen oder sehr dunkeln Flüssigkeiten. Ausserdem befindet sich an dem Instrumente ein matter weisser Spiegel, der das gleichmässig zerstreute Licht in passendem Winkel von unten in die Röhren wirft und über den Röhren *II* und *III* eine Augenkapsel *V*. Letztere enthält eine optische Vorrichtung, in Folge deren die beiden gleich oder ungleich gefärbten Sehfelder als unmittelbar an einander stossende Halbkreise (wie beim Polarisationsinstrumente) erscheinen; die Einstellung wird dadurch wesentlich erleichtert und genauer gemacht. Bei der einfacheren Form des Instrumentes ist nur eine Kapsel ohne optischen Apparat vorhanden; die zu vergleichenden Farben stellen sich dann als zwei neben einander liegende Kreise dar.

Man stellt das Instrument so gegen das Licht und giebt dem Spiegel eine solche Neigung, dass beim Hineinsehen durch die Augenkapsel und nach Entfernung des Farbenglases die Sehfelder beider Röhren hell erscheinen. Nun legt man das Farbenglas mit seiner Fassung auf die Röhre *II* und füllt die Flüssigkeit, deren Farbe gemessen werden soll und die vollkommen klar (also bei wahrnehmbarer Trübung durch doppeltes Filtrirpapier filtrirt) sein muss, in die Saftröhre *I*, welche ebenso wie die Maassröhre *III* mit ihrer Glasscheibe und Schraubenkapsel vollkommen dicht verschlossen wird (die Verschlussschraube bestreicht man zweckmässig mit etwas Talg). Nun verschiebt man die verbundenen Maass- und Farberöhren *II* und *III* so weit, bis die Farbe der zwischen den Deckgläschen der beiden Röhren *I* und *II* befindlichen Flüssigkeitsschicht derjenigen des Farbengläschens entspricht, indem beide von oben bei dem Lichte betrachtet werden, welches von dem Spiegel aufwärts durch die Röhre reflectirt wird. Der Nullpunkt der Scala entspricht der unmittelbaren Berührung der Deckgläschen der Saft- und der Maassröhre; eine solche kann aber in Folge des Vorhandenseins einer Verschlusskapsel bei *III* nicht stattfinden; aus diesem Grunde lässt sich das Maassrohr nicht gänzlich bis zum Nullpunkte der Scala herabschieben. Auch ist bei Verschluss der Röhren ein etwa einzulegender Gummiring nur zwischen Glas und Kapsel, nicht zwischen Glas und Rohr einzulegen, oder so dünn zu nehmen, dass seine Dicke vernachlässigt werden kann. Der Stand der Maassröhre oder die Höhe der Flüssigkeitsschicht wird dann an der Scala der Rückseite des Instrumentes abgelesen. Man thut wohl, einige Mal einzustellen und aus den Beobachtungen das Mittel zu nehmen. Da die Farbe der Flüssigkeit im umgekehrten Verhältniss zu

der Dicke der Schicht steht, welche erforderlich ist, um eine bestimmte Farbe hervorzubringen, und diese letztere hier durch 100 ausgedrückt wird, so erhält man die Farbe der Flüssigkeit, indem man die abgelesene Millimeterzahl in 100 dividirt. Um diese Rechnung entbehrlich zu machen, hat Stammer die nachstehende Tabelle entworfen, welche die den Ablesungen entsprechenden Farbenzahlen direct angiebt.

Bestimmung der Farbe und der Entfärbungskraft mittelst des Stammer'schen Farbenmaasses.

mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe
1	100,00	31	3,23	61	1,64	91	1,10
2	50,00	32	3,13	62	1,61	92	1,09
3	33,33	33	3,03	63	1,59	93	1,08
4	25,00	34	2,94	64	1,56	94	1,06
5	20,00	35	2,86	65	1,54	95	1,05
6	16,67	36	2,78	66	1,52	96	1,04
7	14,29	37	2,70	67	1,49	97	1,03
8	12,50	38	2,63	68	1,47	98	1,02
9	11,11	39	2,56	69	1,45	99	1,01
10	10,00	40	2,50	70	1,43	100	1,00
11	9,09	41	2,44	71	1,41	110	0,90
12	8,33	42	2,38	72	1,39	120	0,83
13	7,69	43	2,33	73	1,37	130	0,77
14	7,14	44	2,27	74	1,35	140	0,71
15	6,67	45	2,22	75	1,33	150	0,67
16	6,25	46	2,17	76	1,32	160	0,63
17	5,88	47	2,13	77	1,30	170	0,59
18	5,55	48	2,08	78	1,28	180	0,56
19	5,26	49	2,04	79	1,27	190	0,53
20	5,00	50	2,00	80	1,25	200	0,50
21	4,76	51	1,96	81	1,24		
22	4,55	52	1,92	82	1,22		
23	4,35	53	1,89	83	1,20		
24	4,17	54	1,85	84	1,19		
25	4,00	55	1,82	85	1,18		
26	3,85	56	1,79	86	1,16		
27	3,70	57	1,75	87	1,15		
28	3,57	58	1,72	88	1,14		
29	3,54	59	1,69	89	1,12		
30	3,33	60	1,67	90	1,11		

Die Reinigung des Instrumentes ist leicht zu bewerkstelligen. Sollen mehrere Beobachtungen nach einander ausgeführt werden, so genügt nach dem Ausgiessen der untersuchten Lösung das Ausspülen der Röhre mit der zu beobachtenden Flüssigkeit. Im anderen Falle löst man die Schraube der Ringe, welche die Farbenröhre mit der Schiebevorrichtung verbinden, nimmt die Röhren II und III heraus und reinigt die Saft- und Maassröhre in gewöhnlicher Weise. Wendet man destillirtes Wasser an, so ist ein Austrocknen nicht erforderlich. Nöthigenfalls lassen sich auch die Deckgläschen, sowie der Verband der Röhren II und III und der Messingplatte leicht lösen.

Die Flüssigkeiten, deren Farbebestimmung von Interesse ist, wie Dünn- und Dicksäfte, misst man unmittelbar; nöthig ist dann, das specifische Gewicht derselben zu wissen; oder man bezieht die Farbe auf ein bestimmtes Saccharimetergewicht. (Man wird also entsprechend stärkere Flüssigkeiten des Vergleichs halber auf einen bestimmten Brixgehalt verdünnen.) Bei hellen Säften ist das halbnormale Glas zu nehmen und eine Correctur anzubringen; bei dunkeln Producten ist eine Verdünnung auf das zwei-, vier-, zehn- bis zwanzigfache Volumen vorzunehmen und die abgelesene Zahl vor der Division in 100 entsprechend der Verdünnung oder durch 2, 4, 10, 20 zu theilen.

Wollten wir beispielsweise die durch eine Filtration bewirkte Entfärbung bestimmen, so würden wir beide Säfte zuerst auf ein bestimmtes Brixgewicht (meistens 10 Bx.) bringen und darauf beobachten; habe man beim unfiltrirten Saft 12, beim filtrirten Saft 38 abgelesen, so wäre die Farbe des einen Saftes $\frac{100}{12} = 8{,}3$, die des zweiten $\frac{100}{38} = 2{,}63$; es würden demnach 68,7 Proc. des Farbstoffs entfernt sein ($8{,}33 - 2{,}63 = 5{,}7$; $8{,}3 : 5{,}7 = 100 : x$).

Bei Bestimmung der Farben fester Körper (Füllmasse, Zucker) ist eine Lösung von bekanntem absoluten Zuckergehalt herzustellen; die Farbe wird auf 100 Thle. Zucker berechnet.

4) Die Filterabsüsswässer. Die Wässer, welche verwendet werden, um den über Knochenkohle filtrirten Saft aus dieser zu verdrängen (die sogenannten Absüsswässer, Absüsser), sind, um vor grösseren Zuckerverlusten gesichert zu sein, am Ende der Filtration auf Zucker zu untersuchen. Man lässt zu diesem Behufe die Absüsswässer erkalten und polarisirt dieselben direct, oder nach Zusatz von Bleiessig in der 400-mm-Röhre. Die Grenze des Absüssens ist sehr verschieden; meistens unterbricht man diese Operation, wenn der Zuckergehalt der Absüsser 0,5 Proc. beträgt (viele Fabriken stellen dieselbe schon bei einem einprocentigen Zuckergehalt ein); jedenfalls ist es gerathen, die Absüssung bei einem Quotienten von 70 zu unterbrechen und die hierauf noch abfliessenden Wässer unbenutzt fortlaufen zu lassen. Um den Verlust festzustellen, welchen man durch den Zuckergehalt des Absüsswassers erleidet, muss man die Menge des letzteren, welche verloren geht, kennen. Nach

praktischen Erfahrungen beträgt dieselbe die Hälfte der angewandten Knochenkohlenmenge. Angenommen, man habe mit 15 Proc. Knochenkohle gearbeitet, auf Rübe gerechnet, so würde der Verlust auf 100 Thle. Rübe und bei einem Zuckergehalt der Absüsser von 0,6 Proc. $\frac{7,5 \cdot 0,6}{100}$ = 0,045 Proc. Zucker betragen.

Der Verlust an Zucker bei dieser Station wird noch dadurch vergrössert, dass eine gewisse Menge Zucker von der Knochenkohle festgehalten und durch die Absüssung nicht aus derselben entfernt wird. Zur Feststellung dieses Verlustes ist nöthig, den Zuckergehalt der Knochenkohle zu bestimmen. Hierbei hat man vor allen Dingen Sorge zu tragen, ein gutes Durchschnittsmuster zu erhalten, man muss deshalb die Proben aus allen Höhenschichten des Filters entnehmen, sorgfältig mischen und in einer gut verschliessbaren Flasche erkalten lassen.

In einem Theile der gut durchgemischten Kohle bestimmt man das Wasser durch Austrocknen nach üblicher Weise. Von einem anderen Theile, der fein zerkleinert ist, bringt man 100 bis 300 g in eine geräumige, vorher tarirte Porcellanschale, übergiesst mit circa 300 ccm Wasser und kocht ordentlich aus; nach dem Abkühlen wägt man und findet dadurch die Menge des zugesetzten Wassers. Hierauf wird filtrirt; vom Filtrat werden 200 ccm auf 100 oder 50 ccm unter Zusatz von etwas Kaliumhydroxyd eingeengt, mit Essigsäure neutralisirt und, wenn nöthig, mit etwas Bleiessig geklärt; man füllt dann zur Marke (100 oder 110 ccm) auf, filtrirt und polarisirt im 200- oder 400-mm-Rohr.

Angenommen, 300 g einer Kohle, welche 22,5 Proc. Wasser enthielte, wäre mit 350 g Wasser (nach dem Erkalten gewogen) gekocht worden, so betrüge das Gesammtwasser (die Menge des Saftes) (350 + 3 . 22,5) 417,5 g. Wären vom Filtrat 300 ccm zu einem geringeren Volum als 100 ccm eingedampft, mit Bleiacetat versetzt, aber zu 100 ccm aufgefüllt und polarisirt worden, und hätte die Polarisation im 400-mm-Rohr 5,2° ergeben, so wäre 5,2 + 0,5 = 5,7°, entsprechend dem 200-mm-Rohr durch 2 zu dividiren = 2,85° oder (2,85 . 0,26) = 0,74 Proc. Zucker. Da die Flüssigkeit nun auf $\frac{1}{3}$ eingeengt worden war, so wären in der ursprünglichen Flüssigkeit nur 0,25 Proc. Zucker und in der Gesammtmenge von 417,5 g, entsprechend 300 g nasser Kohle, 1,04 g Zucker enthalten gewesen, d. h. die nasse Kohle hätte demnach 0,34 Proc. Zucker effectiv enthalten. Würde man die Gesammtmenge nasser Kohle wissen, welche auf ein bestimmtes Quantum Rüben entfiele, so könnte man leicht den Verlust, welchen man durch die Kohle erleidet, auf Rübe berechnet, ermitteln. Da man nun in der Regel weiss, wieviel trockne Kohle man bei der Filtration anwendet, so wird es nicht schwer halten, den Verlust festzustellen. Wäre z. B. mit 15 Proc. Knochenkohle (trocken gedacht) auf Rüben berechnet, filtrirt worden, so würde der Zuckerverlust 0,064 Proc. auf Rübe sein: $\frac{15 . 0,43}{100}$, da der Zuckergehalt der Betriebskohle des Filters bei 22,5 Wassergehalt 0,34 Proc. Zucker hatte, entsprechend 0,43 Proc. Zucker in der trocknen Kohle.

Bei der Verdampfung der Säfte ist darauf zu achten, dass die Apparate dicht sind; ebenso dass die Uebersteiger sowie Saftfänger richtig

functioniren. Es ist deshalb nöthig, die Brüdenwässer, Condensationswässer, sowie die Fallwässer der verschiedenen Apparate öfter auf Zucker zu untersuchen. Da Zucker, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge vorhanden sein kann, so sind diese Wässer mit Kalilauge auf ein kleines Volum einzuengen, zu neutralisiren, zu klären und zu polarisiren.

Knochenkohle und Wiederbelebung derselben. 1) *Calciumhydroxyd*, bezw. *Calciumcarbonat.* Die Knochenkohle nimmt aus den Säften neben Nichtzucker wesentlich grössere Mengen Kalk auf. Die Kohle wird nach verschiedenen Verfahren wiederbelebt, was wesentlich in der Entfernung obengenannter Stoffe besteht. In den meisten Fabriken bedient man sich als Wiederbelebungsmethode noch immer der Gährung, Waschung, Dämpfung und Glühung der Knochenkohle. Der Kalk wird hierbei in Calciumcarbonat umgewandelt, welches man durch Salzsäure, die vor der Gährung der Kohle zugesetzt wird, zu entfernen pflegt. Um die Menge der anzuwendenden Salzsäure zu erfahren, muss man wissen, wieviel Calciumcarbonat die Kohle aufgenommen hat. Man untersucht sie zu dem Ende nicht nach, sondern vor der Filtration, analysirt die Betriebskohle häufig, und regelt nach dem Gehalt an Calciumcarbonat den Säurezusatz. Die Bestimmung des Calciumcarbonatgehaltes geschieht in derselben Weise, wie unter Knochenkohle — unter „Hülfsrohstoff“ — ausführlich behandelt ist. Die Ansichten, wieviel Calciumcarbonat die Kohle enthalten könne, um noch gut zu filtriren, sind getheilt; im Allgemeinen hat man sich neue Kohle zum Vorbilde genommen und sagt, der Gehalt an Calciumcarbonat soll 6 bis 8 Proc. nicht übersteigen; in den meisten Fabriken gestattet man indess eine Zunahme von Calciumcarbonat bis 10 Proc., ja bis 13 Proc., doch soll man die Zahl 10 unnöthiger Weise nicht zu erreichen suchen. — Da 100 Thle. Calciumcarbonat zur Umsetzung 73 Thle. Chlorwasserstoffgas bedürfen, so ist aus der gefundenen Menge Carbonat leicht die Menge Salzsäure zu berechnen, welche der Knochenkohle zugefügt werden muss. Da aber die Salzsäure des Handels von sehr verschiedener Concentration ist, und deshalb stets eine Umrechnung auf reine Säure erfolgen muss, so hat Scheibler die auf nächster Seite folgende Tabelle bekannt gemacht, aus welcher leicht diejenige Menge Salzsäure zu ersehen ist, welche zur Entfernung einer bestimmten Menge von Calciumcarbonat erforderlich ist.

2) *Calciumsulfat.* Der Gehalt davon soll 0,5 Proc. nicht übersteigen. Die Bestimmungsweise desselben ist unter „Hülfsrohstoff“ bei Knochenkohle bereits beschrieben worden.

Steigt der Gehalt an Calciumsulfat über 0,5 Proc., so ist der Ueberschuss durch Auskochen der Kohle mit Natriumcarbonat oder Aetznatron zu entfernen. Auf jedes Aequivalent Calciumsulfat sind ein Aequivalent Soda, oder zwei Aequivalente Natriumhydroxyd zu nehmen. Ueber die Bestimmung der Reinheit des letzteren ist ebenfalls unter „Hülfsrohstoff“ nachzusehen.

Scheibler's Tabelle zur Berechnung der Salzsäure, welche zur Entfernung einer bestimmten Menge Calciumcarbonat erforderlich ist.

Grade nach Beaumé	Specifisches Gewicht	Gehalt an Salzsäuregas in Procenten	Salzsäuremengen, welche zur Auflösung von je 1, 2 ... bis 9 Theilen Calciumcarbonat erforderlich sind.								
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
24	1,200	40,777	1,7902	3,5805	5,3707	7,1609	8,9511	10,7414	12,5316	14,3218	16,1120
—	1,195	39,644	1,8414	3,6828	5,5242	7,3656	9,2069	11,0483	12,8897	14,7311	16,5725
23	1,190	38,498	1,8962	3,7924	5,6886	7,5848	9,4810	11,3772	13,2734	15,1696	17,0658
—	1,185	37,348	1,9546	3,9092	5,8638	7,8184	9,7729	11,7275	13,6821	15,6367	17,5913
22	1,180	36,251	2,0137	4,0275	6,0412	8,0550	10,0687	12,0824	14,0962	16,1099	18,1236
—	1,175	35,243	2,0713	4,1427	6,2140	8,2853	10,3567	12,4280	14,4993	16,5707	18,6420
21	1,170	34,232	2,1325	4,2650	6,3975	8,5300	10,6625	12,7950	14,9276	17,0601	19,1926
—	1,165	33,213	2,1979	4,3959	6,5938	8,7917	10,9897	13,1876	15,3855	17,5835	19,7814
20	1,160	33,232	2,2648	4,5297	6,7945	9,0593	11,3242	13,5890	15,8538	18,1186	20,3835
—	1,155	31,255	2,3356	4,6713	7,0069	9,3425	11,6781	14,0138	16,3494	18,6850	21,0206
19	1,150	30,291	2,4100	4,8199	7,2299	9,6398	12,0498	14,4597	16,8697	19,2797	21,6896
—	1,145	29,320	2,4898	4,9795	7,4693	9,9591	12,4488	14,9386	17,4284	19,9181	22,4079
18	1,140	28,350	2,5750	5,1499	7,7249	10,2998	12,8748	15,4497	18,0247	20,5996	23,1746
—	1,135	27,341	2,6700	5,3400	8,0099	10,6799	13,3499	16,0199	18,6899	21,3599	24,0298

3) *Organische Substanzen.* Die organischen Substanzen werden beim Glühprocess zum grössten Theil zerstört. Um einige Anhaltspunkte zu haben, ob die Glühung gut durchgeführt ist, unterwirft man die Knochenkohle einer zwar mehr empirischen als quantitativen Untersuchung in der Weise, dass man dieselbe mit Natronlauge (Natriumhydroxyd) eine Zeitlang kocht und die Farbe des Filtrats beobachtet. Zu diesem Zwecke bringt man eine gewisse Menge Kohle (ca. 25 g) in ein Kölbchen, übergiesst mit etwa 100 ccm Wasser, setzt Kalium- oder Natriumhydroxyd hinzu, erhitzt zum Sieden, lässt kurze Zeit kochen und filtrirt. Die hellere oder dunklere Farbe der Flüssigkeit, welche von organischen Substanzen aus der Kohle herrührt, gilt als Maassstab für die unzersetzten Stoffe, beziehungsweise für den Grad der Glühung. Sobald genügend geglüht ist, muss die Farbe strohgelb, oder heller sein; ist dieselbe dunkelgelb oder gar braun, so ist der Glühprocess unvollkommen gewesen. Obwohl die Bestimmung an sich eine ungenaue ist, so hat sie doch relativen Werth und lässt bei Erfahrung und aufmerksamer Beobachtung Vergleiche zu. Nöthig ist hierbei, unter möglichst gleichen Verhältnissen zu arbeiten; gleiche Mengen Kohle, Wasser, Alkali anzuwenden; gleiche Dauer der Erhitzung und gleiche Weite des Glases, in welchem das Filtrat beobachtet wird, einzuhalten. Die Farbe ist sofort zu beobachten, da sie beim Stehen an Intensität abnimmt.

Methoden zur quantitativen Bestimmung der organischen Substanzen mit Kaliumpermanganat, ähnlich wie bei der Wasseranalyse von Wood-Kubel, sind mehrfach in die Praxis einzuführen versucht worden; so z. B. von Thorn [1]), welcher seine Methode als sicher empfahl, bis Meyer [2]) die Unbrauchbarkeit derselben nachwies; die Folge hiervon ist gewesen, dass diese Methode jetzt vollständig verlassen ist.

4) *Entfärbende Kraft der Knochenkohle.* Die Bestimmung derselben kann nach der Wirkung im Grossen im Fabrikbetriebe oder mit Proben verschiedener Kohlen im Kleinen geschehen. Um sie im Fabrikbetriebe zu ermitteln, hat man nur nöthig, die Farben des filtrirten und die des unfiltrirten Saftes festzustellen, wie Seite 774 beschrieben ist.

Handelt es sich hingegen um Prüfung der Entfärbungskraft einer bestimmten Kohle, so stellt man sich irgend eine Lösung von Syrup (Saft oder Zucker) her und bestimmt die Farbe der Flüssigkeit. Man wägt oder misst nun gleiche Mengen von der zu untersuchenden und von einer anderen, hinsichtlich der Entfärbungskraft bekannten Kohle, welche als Vergleichspunkt dient, ab, übergiesst beide Proben mit einer gleichen Menge Saft, erhitzt jedes Gemisch von Saft und Kohle gleichartig und gleich lange Zeit zum Kochen, lässt mit der Kohle erkalten und filtrirt. Nachdem man beide Filtrate auf gleiche Dichte mit der

[1]) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie im Deutschen Reiche 1875, 998.
[2]) Ebendaselbst 1877, 115.

ursprünglichen, unentfärbten Lösung gebracht hat, erfolgt die Bestimmung der Farbe der beiden Lösungen und die Vergleichung der gefundenen Farben mit der Farbe der ursprünglichen Flüssigkeit; aus den hieraus sich ergebenden Werthen für die entfärbende Kraft der beiden Knochenkohlen ist durch Vergleichung derselben unter einander ein Schluss auf die Güte der zu untersuchenden Sorte möglich.

5) *Knochenkohleabfall.* Beim Betriebe erleidet man an Knochenkohle einen grossen Verlust; ein Theil derselben, welcher durch Reibung etc. verloren geht, wird als Schlamm aufgefangen und geht als werthvolles Rohmaterial in die Düngerfabriken oder wird in den Zuckerfabriken für die Wirthschaften mit Schwefelsäure zu Superphosphat aufgeschlossen. — Von Werth ist nur die Kenntniss des Gehaltes an Calciumphosphat; nebenbei ist jedoch auch der Gehalt an Calciumcarbonat für die Werthbemessung von Wichtigkeit, da dieses eventuell einen Mehrverbrauch an Aufschluss-Schwefelsäure erfordern würde. Die Untersuchung des Knochenkohleschlammes erstreckt sich somit auf Feststellung des Gehaltes an Calciumcarbonat, welches aus der Menge des Kohlendioxyds mit dem Scheibler'schen Apparat (siehe S. 766) zu bestimmen ist, und an Calciumphosphat, über dessen quantitative Bestimmung man Ausführliches unter dem Capitel „Düngerfabrikation" findet.

Füllmasse, Syrupe, Melasse. (Osmose. Elutionen.) Die Untersuchungen, welche hier für die Füllmassen und Syrupe (Producte siehe unter „Erzeugniss") vorzunehmen sind, erstrecken sich der Hauptsache nach auf die Ermittelung des Zuckergehaltes und der Reinheit der Fabrikproducte; nebenbei wird Wasser- und Aschengehalt, sowie die Alkalität zu wissen verlangt.

1) *Füllmassen.* Wasserbestimmung. Da die Füllmassen meistens eine zähe Beschaffenheit haben, so ist durch einfaches Erhitzen ein vollkommenes Austrocknen nicht zu bewirken. Will man dieselben in Schalen austrocknen, so muss man sich der Stammer'schen Schale mit flachem Boden bedienen. (Kupferschale auf beiden Seiten verplatinirt, von elliptischer Gestalt und circa 85 und 150 mm Durchmesser bei 17 mm Tiefe.) Die Schale bietet eine ziemlich grosse Fläche dar, auf welcher ca. 5 g Substanz in ganz dünner Schicht ausgebreitet werden können. — Räthlicher jedoch ist es, die Füllmasse mit einem bestimmten Gewicht ausgeglühtem Quarzsand, welcher von allen Unreinigkeiten durch Sieben befreit ist, mit einem Glasstäbchen in einer Porcellanschale derartig zu mengen, dass eine möglichst gleichartige, lockere, unzusammenhängende Masse entsteht. Auf diese Weise hat dieselbe wegen der porösen Beschaffenheit eine grosse Oberfläche erlangt; auch wird die Bildung einer Kruste vermieden, welche Feuchtigkeit hartnäckig zurückhält. Unnöthig ist es wohl, darauf hinzuweisen, dass die Operation des Mischens mit dem Quarzsande unter Beobachtung der gewöhnlichen

Vorsichtsmaassregeln und unter Vermeidung jeglichen Verlustes vor sich gehen muss. Die Trocknung geschieht vorsichtig, anfangs bei 80° C., da sonst leicht Zersetzung eintritt, welcher eine ununterbrochene Gewichtsabnahme ohne constante Grenzen zu erreichen, folgt, dann bei 100° C. und endlich bei 105° C. Ist keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken, so ist der Versuch beendet. Die Trocknung erfordert längere Zeit; nothwendig ist es, dass die unter einem Exsiccator erkaltete Füllmasse schnell gewogen wird, da dieselbe sehr begierig Wasser aus der Luft anzieht.

Zuckerbestimmung. Man wägt 26 g der gut durchgemischten Probe im Neusilberschälchen ab, löst in Wasser auf, neutralisirt, bringt die Flüssigkeit ohne Verlust in ein 100-ccm-Kölbchen, klärt mit etwas Bleiacetat, filtrirt und polarisirt. Die abgelesenen Grade sind direct Procente Zucker.

Begegnet man Schwierigkeiten, das Normalquantum abzuwägen, wie es namentlich bei zähen Füllmassen zweiten und dritten Products, sowie dickflüssigen Melassen und Syrupen der Fall zu sein pflegt, so wägt man ein beliebiges Quantum der Substanz ab und rechnet den Drehungsbetrag auf das Normalgewicht von 26,048 g um $x = \frac{p \,.\, 26{,}048}{g}$.

Nichtzuckergehalt. Derselbe wird aus der Differenz bestimmt. 100 — Zucker — Wasser = Nichtzucker, d. h. Gesammtnichtzucker. Der Nichtzucker wird weiter dadurch getrennt, dass man eine Aschenbestimmung vornimmt; die Menge dieser Asche vom Gesammtnichtzucker abgezogen, ist dann der organische Nichtzucker.

Aschengehalt. Das Verfahren ist dasselbe wie S. 759 bei der Aschengehaltsbestimmung im Rübensaft beschrieben ist. Man verascht 2 bis 3 g Substanz unter Zusatz von etwa 5 Tropfen concentrirter Schwefelsäure im Platinschälchen unter der Muffel und berechnet den Glührückstand unter Abzug von $^1/_{10}$ für Mehrgewicht der Schwefelsäure als „Sulfatasche“. Oder man verascht ohne Schwefelsäurezusatz und gewinnt so den Glührückstand als „Carbonatasche“. Die Carbonatasche kann nach den gewöhnlichen analytischen Methoden weiter untersucht werden; meistens begnügt man sich mit der Bestimmung des Calciums, welchen man als Carbonat berechnet; den Rest fasst man als Alkali-(Kalium-)Carbonat auf. Man kann auch einfach den Rückstand in Wasser auflösen, die Lösung titriren und das Resultat auf Kaliumcarbonat umrechnen. — Den organischen Nichtzucker bestimmt man nicht weiter; will man einzelne Bestandtheile in der ursprünglichen Substanz ermitteln, so muss nach den im Anhange beschriebenen Untersuchungsmethoden verfahren werden.

Alkalität. Man bestimmt dieselbe in der ursprünglichen Substanz; löst dieselbe auf, verdünnt, titrirt, wie unter „Rübensaft“ beschrieben, und berechnet procentisch auf CaO.

Invertzucker. Wenn derselbe vorhanden ist, wird wie bei „Rübensaft“ angegeben verfahren.

Quotientberechnung. Da eine Wasserbestimmung meistens ausgeführt wird, ist auch die Menge der Trockensubstanz bekannt; die Reinheit (oder der Quotient) ist deshalb die wirkliche; $\frac{\text{Polarisation}}{\text{Trockensubstanz}} \cdot 100 =$ wirkliche Reinheit oder Quotient.

Bestimmung der Farbe. Diese geschieht wie unter „Filtration" bei „Dünn- und Dicksaft" S. 774 beschrieben. Liegen so dunkle Producte vor, dass sie einen Vergleich mit der Normalfarbe nicht gestatten, so verdünnt man die Lösung mit Wasser auf ein Multiplum des ursprünglichen (100 oder 200 ccm) Volums und beobachtet dann. Die am Apparat abgelesenen Grade sind der Verdünnung entsprechend zu dividiren, ehe die Division in 100 vorgenommen wird.

Ein Beispiel mag als Erläuterung dienen: 14 g einer Füllmasse von 68,7 Proc. Zuckergehalt wurden zu 100 ccm gelöst. Die Lösung wurde der dunkeln Farbe wegen auf 500 ccm verdünnt. Die an Stammer's Farbenmaass abgelesene Zahl betrug 44,5 mm, welche der Verdünnung wegen durch 5 zu dividiren ist, also = 8,9. Der absolute Zuckergehalt der Lösung war aber 9,62 Proc., denn

$$100 : 68{,}7 = 14{,}0 : x;\ x = 9{,}62,$$

so dass, auf 100 Thle. reinen Zucker bezogen, die Farbe der Füllmasse = 92,06 war, nach der Gleichung:

$$9{,}62 : 8{,}9 = 100 : x;\ x = 92{,}06.$$

2) *Syrupe.* Die Syrupe werden in ganz gleicher Weise untersucht wie die Füllmassen: Zuckergehalt, Asche (welche immer auf 100 Thle. Zucker berechnet wird), Quotient etc. wird wie oben erwähnt bestimmt. Anzurathen ist, den wirklichen Quotienten (Reinheit) zu bestimmen, wenn auch hier die Praxis sich meistens mit dem scheinbaren begnügt. Da die Syrupe flüssig sind, so begnügt man sich oft auch mit der Spindelangabe. Sind die Syrupe sehr concentrirt, so ist es nöthig, das specifische Gewicht (siehe bei „Melasse") mittelst Wägung von 50 oder 100 ccm derselben festzustellen, das Gewicht nach oben erwähnten Tabellen in Brixgrade umzurechnen und dann die scheinbare Reinheit zu bestimmen.

3) *Melasse.* Mit Melasse bezeichnet man in der Zuckerfabrikation den letzten Syrup (letzte Mutterlauge), welcher so verunreinigt mit Nichtzucker ist, dass derselbe durch weiteres Eindampfen kein krystallisationsfähiges Endproduct (Zucker) giebt.

Grad der Erschöpfung einer Melasse. Diesen kann man dadurch experimentell prüfen, dass man eine Probe derselben mit ihrem 6- bis 8fachen Gewicht reinen, grob pulverisirten krystallisirbaren Zucker vermischt und in einer trocknen Atmosphäre einige Tage bei 50 bis 60° C. aufbewahrt. Darauf wird eine gut gemischte und gut gewogene Probe nach Scheibler's Rendementmethode (s. bei „Erzeugniss") ausgewaschen und der Rückstand polarisirt. Uebersteigt die jetzt gefundene Menge krystallisirbaren Zuckers die zugesetzte nicht, so ist die Melasse als erschöpft zu betrachten; sie würde also bei weiterem Einkochen keinen krystallisirbaren Zucker mehr liefern (Gunning, Zeitschr. für das chem. Grossgewerbe, IV, 80).

Bei der Bestimmung des Zuckers, der Melasse, des Wassers, der Asche, der Alkalität, Farbe des Quotienten wird genau verfahren, wie oben bei Füllmasse beschrieben ist.

Ermittelung des specifischen Gewichts. Die Melassen sind Handelswaare, werden aber, anstatt nach dem wirklichen Zuckergehalte nach dem specifischen Gewichte, gemessen mittelst der Beauméspindel, gehandelt. Da nun meistens eine correcte Spindelung in solchen dickflüssigen Melassen unzuverlässige und unbrauchbare Resultate liefert, so ist es gerathen, das specifische Gewicht durch Wägung zu bestimmen und hiernach dasselbe in Brix- oder Beaumégrade umzurechnen. Die Bestimmung des specifischen Gewichts der Melassen bietet allerdings Schwierigkeiten, weshalb man mit besonderer Sorgfalt verfahren muss.

In ein vollständig trocknes 50-ccm-Kölbchen, dessen Marke sich ziemlich weit oben befindet, lässt man die vorher erwärmte Melasse mittelst Trichter einfliessen; man hat Sorge zu tragen, dass der Hals des Kölbchens nicht von der Melasse berührt wird. Die letzten Antheile lässt man zweckmässig von einem Glasstabe abtropfen und nimmt auch eventuell einen Ueberschuss durch Eintauchen desselben wieder heraus. Die in der Melasse oft enthaltenen Luftbläschen entfernt man dadurch, dass man einmal die Melasse warm einfüllt, oder dass man das Kölbchen in heisses Wasser setzt; in diesem Falle steigen die Luftblasen gewöhnlich an die Oberfläche. Man lässt dann erkalten, trocknet ab, füllt, wenn nöthig, nochmals zur Marke auf und wägt.

Verdoppelt man das so gefundene Gewicht und dividirt durch 100, so erhält man das specifische Gewicht, welches man nach den bekannten Tabellen (siehe oben) auf Beaumégrade umrechnet.

Melasseentzuckerung. Von den Methoden zur Verarbeitung der Melasse auf Zucker, der man in neuerer Zeit grosse Aufmerksamkeit zuwendet, haben weitere Ausdehnung genommen das Osmose- und das Elutionsverfahren.

Osmoseverfahren. Bei diesem Verfahren kommt es für die Zwecke der Untersuchung wesentlich darauf an, die Reinheit der osmosirten Säfte gegenüber der unosmosirten Melasse festzustellen.

Ermittelung der Quotienten. Die Verbesserung derselben soll nicht unter 5 liegen, sie geschieht auf die bekannte Weise; man sollte hierbei nur den wirklichen Quotienten im Auge haben, obwohl man sich in der Praxis meistens mit der Ermittelung des scheinbaren begnügt. Im letzteren Falle vermeidet man jedoch die Spindelung; man bestimmt das specifische Gewicht durch Wägung und rechnet auf Brixgrade um. Da zu der Quotientbestimmung die Polarisation nöthig ist, so sei bemerkt, dass bei sehr dunkeln Säften eine Entfärbung derselben mittelst Tannin (siehe oben S. 717) sehr am Platze ist; in der Röhre halber Länge (100 mm) zu polarisiren, rathen wir nicht, weil die möglichen Fehler zu gross werden.

Wasserbestimmung. Diese geschieht, wie bei „Füllmasse" beschrieben: Austrocknen mit Sand bei 100° C.

Die Säfte werden ferner untersucht auf Alkalität und auf Aschengehalt, und zwar in derselben Weise wie bei „Füllmassen" beschrieben. Die Asche wird auf 100 Theile Zucker berechnet; dieselbe wird nöthigenfalls weiter untersucht. (Carbonatasche wird in Wasser gelöst, mit Normalschwefelsäure titrirt und als Kaliumcarbonat berechnet.)

Osmosewasser. Dieses wird auf Zuckergehalt untersucht, nebenbei wird der Quotient bestimmt; steigt der Quotient dauernd auf 36, so muss die Osmose unterbrochen werden, weil die Verluste zu gross sind. Auf Aschengehalt wird das Osmosewasser nicht regelmässig untersucht.

Elution. Bei der Elution wird die Melasse mit Kalk behandelt (beim Scheibler-Seyferth'schen Verfahren mit Aetzkalk, beim Procédé Manoury mit Calciumhydroxyd). Es wird ein Melassekalk dargestellt, welchen man mit Alkohol derartig behandelt, dass ein möglichst reiner Zuckerkalk gewonnen wird. Die Nichtzuckerstoffe gehen hierbei in die alkoholische Flüssigkeit über, aus welcher der Alkohol so weit abdestillirt wird, dass nur eine Endlauge zurückbleibt.

Die Stoffe, um deren Untersuchung es sich hier wesentlich handelt, sind der Kalk (Aetzkalk, gelöschter Kalk), der Melasse- und der Zuckerkalk sowie die Endlauge.

Aetzkalk. Zum Zwecke der Darstellung des Melasserohkalkes muss derselbe besonders rein sein und muss wenig thonhaltige Substanzen besitzen. Untersuchung des Kalkes siehe unter „Hülfsrohstoff" (Kalk).

Melasse- und Zuckerkalk. Da die Untersuchung des Melassekalkes mit der des gereinigten Zuckerkalkes zusammenfällt, so bedienen wir uns bei der Ausführung nur des Namens des letzteren Products. (Melassekalk ist das Rohproduct, aus welchem der Zuckerkalk gewonnen wird.)

Der Zuckerkalk der Elutionsfabriken ist eine breiartige, in der Kälte gallertartig erstarrende, weisslich graue bis gelblich erscheinende Flüssigkeit, deren Reinheit vom Gehalt an Zucker und Nichtzucker abhängig ist. Unter den Bestandtheilen des Nichtzuckers bieten die Alkalien das Hauptinteresse.

Wassergehalt. Dieser wird dadurch bestimmt, dass 5 bis 10 g im Porcellanschälchen, mit ausgeglühtem Quarzsande gemengt im Luftbade getrocknet werden. Der Wassergehalt beträgt ca. 60 Proc. Obwohl die Wasserbestimmung durch die Absorption von Kohlendioxyd der Luft nicht ganz richtige Zahlen giebt, ist sie doch für technische Zwecke genügend genau, so dass man sich derselben allgemein bedient.

Die Bestimmung der übrigen Bestandtheile des Zuckerkalkes geschieht in folgender Weise:

100 g Zuckerkalk [1]) der gut durchgemischten Probe werden mit etwa 100 ccm Wasser übergossen und ohne Verlust in einen Literkolben gebracht, welcher trocken und vorher tarirt war. In den Kolben leitet man nun unter fortwährendem Umschütteln aus einem Kohlensäureentwickelungsapparate gewaschenes Kohlendioxyd bis zur vollständigen Sättigung ein. Während der Saturation erstarrt die Flüssigkeit erst zu einem dicken, gallertartigen Brei, welcher nach beendeter Saturation wieder dünnflüssig wird. Der Zuckerkalk wird hierdurch zersetzt, Calciumcarbonat abgeschieden und nur ein geringer Theil des Calciums bleibt als Calciumbicarbonat gelöst. Um dieses zu zersetzen und um überschüssiges Kohlendioxyd zu verjagen, erhitzt man den offenen Kolben eine halbe Stunde lang auf kochendem Wasserbade, lässt erkalten und wägt. Man erhält so das Gewicht des aus 100 g ursprünglicher Substanz erhaltenen saturirten Breies. Ein Theil desselben wird gut durchgemischt, in einem tarirten Becherglase abgewogen und durch ein gewogenes Filter filtrirt. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Nach der Menge desselben wird die Menge des Calciumcarbonats in dem zur Untersuchung angewandten Gewicht und aus diesem der Calciumgehalt des untersuchten Zuckerkalkes ermittelt.

Hierauf wird auch der Rest des saturirten Breies filtrirt, und das Filtrat zur weiteren Analyse benutzt; die Gesammtmenge desselben ergiebt sich nach Abzug des berechneten Calciumcarbonats. — Im Filtrat ist eine Trockensubstanzbestimmung resp. Wassergehaltsermittelung durch Trocknung einer aliquoten Menge mit geglühtem Quarzsand vorzunehmen. — Die Zuckerbestimmung geschieht entweder mittelst der Gewichts- oder der Maassmethode, wie beim Rübensaft ausführlich beschrieben. Will man nach der letzteren verfahren, so wird von 50 ccm das Gewicht ermittelt (in einem Kölbchen mit 50 bis 55 ccm Eintheilung), um das specifische Gewicht zu finden, nach der Gleichung $\frac{g \cdot 2}{100}$. 50 ccm werden mit 5 ccm Bleiacetat geklärt (die Flüssigkeit muss, wenn alkalisch, mit Essigsäure vorher neutralisirt werden) und polarisirt. Nach der Gleichung

$$\frac{p + \frac{p}{10} \cdot 0{,}26048}{\text{Specifisches Gewicht}} = \text{Procente Zucker}$$

ist die Rechnung leicht ausführbar. — Zum Zwecke einer Aschenbestimmung werden 100 ccm der vom Calciumcarbonat abgelaufenen Flüssigkeit in einer geräumigen Platinschale auf dem Wasserbade soweit eingedampft, bis ein syrupartiger Rest bleibt, welcher mittelst starker Gas-

[1]) Die Methode der Untersuchung, welche wir hier mittheilen, wurde von Frühling und Schulz im Journal für technische Mittheilungen aus dem Gebiete der Zuckerfabrikation I, 163, Braunschweig 1878, veröffentlicht; Scheibler hat jedoch für dieselbe das Reclamationsrecht geltend gemacht, Deutsche Zuckerindustrie III, 767, ob mit Recht oder Unrecht, wollen wir nicht entscheiden.

flamme verbrannt und eingeäschert wird. Nach dem Glühen bleibt eine weisse Kalkasche, welche vorsichtig mit Ammoncarbonat behandelt und gewogen wird. In der Gesammtasche bestimmt man mittelst eines Kohlensäurebestimmungsapparates (Fresenius, Scheibler) das Kohlendioxyd. Die hierbei resultirende salzsaure Lösung wird weiter untersucht auf Calcium und Kalium. Ersteres wird als Oxalat ausgefällt und entweder gewichtsanalytisch wie üblich, oder durch Titration mit Chamäleonlösung bestimmt. Dieser Kalk, welcher sich durch Saturation nicht entfernen liess, wird als solcher, welcher an organische Säuren in der ursprünglichen Substanz gebunden war, angesehen und berechnet. Im Filtrat vom Calciumoxalat wird nach üblicher Methode mit Platinchlorid etc. das Kalium bestimmt. Meistens ermittelt man dasselbe nicht direct, sondern der Rest wird als Kalium angesehen. (Gesammtasche — Kohlendioxyd — Calciumoxyd = Kaliumoxyd.) Aus den erhaltenen Zahlen ergiebt sich dann die Zusammensetzung des Filtrates: Zucker, Kalk, Kali, Wasser und organische Nichtzucker; auch ist aus ihnen der Reinheitsquotient, der Kaliquotient und das Verhältniss des Zuckers zum Kaligehalte zu berechnen.

Aus der Zusammensetzung des Filtrates kann unter Berücksichtigung des Wassergehaltes — resp. der Trockensubstanz im unverdünnten und unsaturirten Brei — die Zusammensetzung des Zuckerkalkes selbst berechnet werden.

Ein Beispiel wird den Gang der Analyse sowie die Rechnung am besten erläutern. Ein unverdünnter Zuckerkalk ergab 63,18 Proc. Wasser, enthielt daher 36,82 Proc. Trockensubstanz. — 100 g Zuckerkalk gaben verdünnt nach der Saturation 453,7 g saturirten Brei: 24,3 g desselben enthielten 1,123 g bei 100^0 getrocknetes Calciumcarbonat. 453,7 g demnach 20,96 g ($24{,}3 : 1{,}123 = 453{,}7 : x$; $x = 20{,}96$) entsprechend 11,73 Proc. CaO. Von den im Kolben befindlichen 453,7 g saturirten Breies sind abzuziehen 20,96 g Calciumcarbonat, so dass das Filtrat aus 100 g Zuckerkalk 432,74 g betrug. Eine Wasserbestimmung ergab 94,2 Proc. Wasser und demnach 5,8 Proc. Trockensubstanz. 50 ccm wogen 51,053 g, daher war das specifische Gewicht 1,021. 50 ccm mit 5 ccm Bleiacetat versetzt und polarisirt, gaben am Polarimeter Ventzke-Soleil-Scheibler $17{,}8^0$; daher $\frac{17{,}8 + 1{,}78 \cdot 0{,}26048}{1{,}021} = 5{,}00$ Proc. Zucker in der saturirten Flüssigkeit. 100 ccm des Filtrates ergaben ferner 0,582 g Carbonatasche, in welcher 0,21 g Kohlendioxyd gefunden wurde; die kohlendioxydfreie Asche betrug deshalb 0,372 g, welche wiederum 0,260 g = 0,260 Proc. Kalk ergab. Der Rest (0,372 — 0,260 = 0,112 g) ist kohlendioxyd- und kalkfreie Asche, welche dem Obigen nach als Kali in Rechnung zu stellen ist.

Die Zusammensetzung der saturirten Flüssigkeit wäre in diesem Falle:

5,00	Proc.	Zucker,
0,260	„	Kalk an organische Säuren gebunden,
0,112	„	Kali,
0,428	„	organischer Nichtzucker (aus der Differenz berechnet),
94,200	„	Wasser,
100,00	Proc.	

Der Reinheitsquotient wäre a) der wirkliche $\frac{5{,}00}{5{,}8} \cdot 100 = 86{,}2$,

b) der scheinbare $\frac{5{,}00}{5{,}4} \cdot 100 = 92{,}5$; da das specifische Gewicht 1,021 oder 5,40 Brix entspricht. Der Kaliquotient wäre 1,93 (5,8 : 0,112 = 100 : x), auf 100 Thle. Zucker entfallen 2,24 Thle. Kali. Der Zuckerkalk selbst hätte hiernach folgende Zusammensetzung:

In 100 ccm Flüssigkeit sind 5,00 Zucker, also in 432,74 g Gesammtfiltrat 21,64 Proc.

63,18 Proc. Wasser	21,64 Proc.	Zucker,
36,82 „ Trockensubstanz	11,73 „	Kalk (an Zucker gebunden und durch Kohlendioxyd fällbar),
	1,12 „	Kalk (an organische Säuren gebunden, nicht entfernbar durch Kohlensäure),
	0,48 „	Kali (kohlensäurefrei),
	1,85 „	Organische Nichtzuckerstoffe),
	36,82 Proc.	

Endlaugen. Diese werden wie Säfte untersucht, welche erst noch vollständig auszusaturiren sind; vor der Polarisation ist die Flüssigkeit zu neutralisiren. Der Quotient wird in üblicher Weise bestimmt, ebenso ist die Asche nach beschriebenen Methoden als Carbonatasche zu bestimmen; von den einzelnen Theilen der Asche bietet nur der Kaligehalt ein Interesse.

Andere Melasseentzuckerungsverfahren. Das Drevermann'sche Verfahren, die Weinrich'sche Elution, der Procédé Manoury, sowie das Substitutionsverfahren, sind alles Methoden, bei denen es sich hauptsächlich um Darstellung von Zuckerkalk handelt, und in Folge dessen eine gleiche Untersuchung stattfindet, wie eben beschrieben ist.

Das Baryt- und das Strontianverfahren, bei denen es sich in erster Linie um Zuckerbaryt resp. Zuckerstrontian handelt, sind wenig bekannt. Das Barytverfahren hat in Deutschland gar keinen Eingang gefunden, das Strontianverfahren (Fleischer's Patent) wird nur in zwei Fabriken ausgeübt. Die Untersuchung der Producte kann keine Schwierigkeiten bieten, da die Zuckerbaryte resp. -Strontiane analog den Zuckerkalkverbindungen geprüft werden.

Erzeugniss. *Uebersicht.* Die Producte der Rohzuckerfabriken bezeichnet man mit dem Namen: Erste Producte und Nachproducte.

Die ersten Producte schwanken zwischen einer Polarisation von 93 bis 98 Proc. Zucker (über 99 Proc. zuckerpolarisirende erste Producte werden Krystallzucker genannt) und einem Aschengehalt von 0,5 bis 2,0 Procent. Nachproducte zeigen eine sehr wechselnde Zusammensetzung: 87 bis 95 Proc. Zucker und 1,8 bis 4 Proc. Asche. (Die Osmoseproducte rechnet man zu den Nachproducten.)

Die Untersuchung der Producte erstreckt sich auf Ermittelung des Zucker-, Wasser-, Aschen- und organischen Nichtzuckergehalts. Für Zwecke der Raffination ist es ferner wichtig, den Invertzuckergehalt

sowie das „Rendement“ eines Rohzuckers zu wissen. Bei einzelnen dunklen Nachproducten ist auch manchmal die Farbebestimmung nöthig.

Die Untersuchung selbst. Wassergehalt. Die Ermittelung desselben geschieht auf übliche Weise durch Trocknung bei 100°. Vorsicht ist hierbei in sofern anzuwenden, als das getrocknete Product nicht bräunlich gefärbt (bei I. Producten) erscheinen und den Geruch nach verbranntem Zucker (Caramel) nicht zeigen darf.

Zuckergehalt. Diesen bestimmt man nur durch Polarisation. Das Normalquantum wird im Scheibler'schen Neusilberschälchen abgewogen, in demselben gelöst und die Lösung in ein 100-ccm-Kölbchen gebracht. Nach Zusatz von einigen Tropfen Bleiessig (andere Klärungsmittel siehe oben S. 716) wird zur Marke aufgefüllt, geschüttelt, filtrirt und polarisirt. Die abgelesenen Grade sind direct Procente Zucker.

Es ist anzurathen, bei den Untersuchungen der Producte auf Zucker mehrere Bestimmungen auszuführen, da bei diesen immerhin eine grössere Genauigkeit gefordert wird. Man muss daher den gefundenen Zahlenwerth in Bezug auf Richtigkeit controliren; dies geschieht am bequemsten dadurch, dass man diejenige Menge Zucker ausrechnet und zu einer neuen Polarisation verwendet, welche in 100 ccm gelöst eine Drehung von genau 100° hervorbringen musste. Diese von Scheibler angegebene Controlirungsmethode nennt man die „Hundert-Polarisation“. Hätte man z. B. bei Anwendung des Normalgewichtes (13,024 g in 50 ccm) in einem Zucker = 96,2° Drehung = 96,2 Proc. Zucker gefunden, so müssten von demselben Producte 13,538 g

$$96{,}2 : 13{,}024 = 100 : x;\ x = \frac{13{,}024 \cdot 100}{96{,}2}$$

bei der Polarisation 100° Drehung bewirken, wenn die erste gefundene Polarisation von 96,2 richtig gewesen war. Wäre nun bei der letzten Polarisation nicht 100° gefunden (vorausgesetzt, dass der 100-Punkt der Scala richtig ist), so würde die erste Polarisation falsch sein und müsste, wäre z. B. nur 99,8 Proc. gefunden, reducirt werden:

$$13{,}538 : 99{,}8 = 13{,}024 : x;\ x = 96{,}01.$$

Um nun jeder Rechnung überhoben zu sein, hat Scheibler dieser Methode eine Tabelle (Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie XXI, S. 320) beigegeben, aus welcher die statt des Normalquantums abzuwägenden Mengen für Polarisationen zwischen 82 und 100 Proc. ersichtlich sind.

Scheibler's Tabelle für die Hundert-Polarisation.

Abgelesene Grade	Statt 13,024 g sind zu nehmen		Abgelesene Grade	Statt 13,024 g sind zu nehmen	
	Gramme	Gramme mehr		Gramme	Gramme mehr
82,0	15,883	2,859	86,7	15,022	1,998
82,1	15,864	2,840	86,8	15,005	1,981
82,2	15,844	2,820	86,9	14,987	1,963
82,3	15,825	2,801	87,0	14,970	1,946
82,4	15,806	2,782	87,1	14,953	1,929
82,5	15,787	2,763	87,2	14,936	1,912
82,6	15,768	2,744	87,3	14,919	1,895
82,7	15,748	2,724	87,4	14,902	1,878
82,8	15,729	2,705	87,5	14,885	1,861
82,9	15,710	2,686	87,6	14,868	1,844
83,0	15,692	2,668	87,7	14,851	1,827
83,1	15,673	2,649	87,8	14,834	1,810
83,2	15,654	2,630	87,9	14,817	1,793
83,3	15,635	2,611	88,0	14,800	1,776
83,4	15,616	2,592	88,1	14,783	1,759
83,5	15,598	2,574	88,2	14,766	1,742
83,6	15,579	2,555	88,3	14,750	1,726
83,7	15,560	2,536	88,4	14,733	1,709
83,8	15,542	2,518	88,5	14,717	1,693
83,9	15,523	2,499	88,6	14,700	1,676
84,0	15,505	2,481	88,7	14,683	1,659
84,1	15,486	2,462	88,8	14,667	1,643
84,2	15,468	2,444	88,9	14,650	1,626
84,3	15,450	2,426	89,0	14,634	1,610
84,4	15,431	2,407	89,1	14,617	1,593
84,5	15,413	2,389	89,2	14,601	1,577
84,6	15,395	2,371	89,3	14,585	1,561
84,7	15,377	2,353	89,4	14,568	1,544
84,8	15,358	2,334	89,5	14,552	1,528
84,9	15,340	2,316	89,6	14,536	1,512
85,0	15,322	2,298	89,7	14,520	1,496
85,1	15,304	2,280	89,8	14,503	1,479
85,2	15,286	2,262	89,9	14,487	1,463
85,3	15,268	2,244	90,0	14,471	1,447
85,4	15,251	2,227	90,1	14,455	1,431
85,5	15,233	2,209	90,2	14,439	1,415
85,6	15,215	2,191	90,3	14,423	1,399
85,7	15,197	2,173	90,4	14,407	1,383
85,8	15,179	2,155	90,5	14,391	1,367
85,9	15,162	2,138	90,6	14,375	1,351
86,0	15,144	2,120	90,7	14,359	1,335
86,1	15,127	2,103	90,8	14,344	1,320
86,2	15,109	2,085	90,9	14,328	1,304
86,3	15,092	2,068	91,0	14,312	1,228
86,4	15,074	2,050	91,1	14,296	1,272
86,5	15,057	2,033	91,2	14,281	1,257
86,6	15,039	2,015	91,3	14,265	1,241

Scheibler's Tabelle für die Hundert-Polarisation.

Abgelesene Grade	Statt 13,024 g sind zu nehmen		Abgelesene Grade	Statt 13,024 g sind zu nehmen	
	Gramme	Gramme mehr		Gramme	Gramme mehr
91,4	14,249	1,225	95,8	13,595	0,571
91,5	14,234	1,210	95,9	13,581	0,557
91,6	14,218	1,194	96,0	13,567	0,543
91,7	14,203	1,179	96,1	13,553	0,529
91,8	14,187	1,163	96,2	13,538	0,514
91,9	14,172	1,148	96,3	13,524	0,500
92,0	14,157	1,133	96,4	13,510	0,486
92,1	14,141	1,117	96,5	13,496	0,472
92,2	14,126	1,102	96,6	13,482	0,458
92,3	14,111	1,087	96,7	13,468	0,444
92,4	14,095	1,071	96,8	13,455	0,431
92,5	14,080	1,056	96,9	13,441	0,417
92,6	14,065	1,041	97,0	13,427	0,403
92,7	14,050	1,026	97,1	13,413	0,389
92,8	14,034	1,010	97,2	13,399	0,375
92,9	14,019	0,995	97,3	13,385	0,361
93,0	14,004	0,980	97,4	13,372	0,348
93,1	13,989	0,965	97,5	13,358	0,334
93,2	13,974	0,950	97,6	13,344	0,320
93,3	13,959	0,935	97,7	13,331	0,307
93,4	13,944	0,920	97,8	13,317	0,293
93,5	13,929	0,905	97,9	13,303	0,279
93,6	13,915	0,891	98,0	13,290	0,266
93,7	13,900	0,876	98,1	13,276	0,252
93,8	13,885	0,861	98,2	13,263	0,239
93,9	13,870	0,846	98,3	13,249	0,225
94,0	13,855	0,831	98,4	13,236	0,212
94,1	13,841	0,817	98,5	13,222	0,198
94,2	13,826	0,802	98,6	13,209	0,185
94,3	13,811	0,787	98,7	13,196	0,172
94,4	13,797	0,773	98,8	13,182	0,158
94,5	13,782	0,758	98,9	13,169	0,145
94,6	13,767	0,743	99,0	13,156	0,132
94,7	13,753	0,729	99,1	13,142	0,118
94,8	13,738	0,714	99,2	13,129	0,105
94,9	13,724	0,700	99,3	13,116	0,092
95,0	13,710	0,686	99,4	13,103	0,079
95,1	13,695	0,671	99,5	13,089	0,065
95,2	13,681	0,657	99,6	13,076	0,052
95,3	13,666	0,642	99,7	13,063	0,039
95,4	13,652	0,628	99,8	13,050	0,026
95,5	13,638	0,614	99,9	13,037	0,013
95,6	13,623	0,599	100,0	13,024	0,000
95,7	13,609	0,585			

Nichtzucker. Dieser wird aus der Differenz bestimmt. Nichtzucker = 100 — Polarisation — Wasser. Vom Nichtzucker wird der Aschengehalt nach Scheibler's Methode ermittelt. 2 bis 3 g Zucker werden im Platinschälchen vorsichtig mit 3 bis 5 Tropfen concentrirter Schwefelsäure übergossen, langsam erhitzt und dann in der Platinmuffel verascht. Vom Gewicht der Asche ist $^1/_{10}$ derselben für den Schwefelsäurezusatz zu kürzen. Nichtzucker — Asche (Sulfatasche, Salze) = organischer Nichtzucker.

Sollen die Aschenbestandtheile näher bestimmt werden, so ist ein grösseres Quantum Zucker ohne Schwefelsäurezusatz zu veraschen und die so erhaltene Carbonatasche nach den gewöhnlichen analytischen Methoden zu untersuchen.

Die Bestandtheile des organischen Nichtzuckers werden ebenfalls näher nach den Methoden, die im Anhang ausführlich beschrieben sind, untersucht, sobald über diese Bestandtheile Aufklärung verlangt wird.

Invertzucker. Die Bestimmung desselben neben grossen Mengen Saccharose bietet so grosse Schwierigkeiten, dass meistens auf eine quantitative Bestimmung desselben verzichtet wird; man prüft nur mit der Fehling'schen Lösung oder einem anderen Reagens qualitativ. Bei einer quantitativen Bestimmung des Invertzuckers muss, wie unter „Saft" beschrieben ist, verfahren werden.

Bestimmung des Raffinationswerthes (Rendement) der Rohzuckerproducte. Unter Raffinationswerth oder Rendement eines Rohzuckers versteht man eine Zahl, welche angiebt, wie viel reiner krystallisirbarer Zucker (100proc.) bei dem Raffinationsprocesse zu gewinnen ist. Der Raffinationsprocess ist in diesem Falle als idealer anzusehen, bei welchem Fabrikationsverluste ausgeschlossen sind; es bedeutet also das Rendement die Menge Zucker, welche theoretisch gewonnen werden kann. Zu diesem Zwecke hat Scheibler[1]) ein Verfahren angegeben, welches unter Anwendung geringer Hülfsmittel gestattet, diese Zahl durch den Versuch direct zu finden.

Scheibler's Verfahren. Dasselbe besteht kurz darin, dass man die Rohzucker mit einer gesättigten, mit Essigsäure versetzten alkoholischen Zuckerlösung behandelt, wobei die verunreinigenden (Melasse bildenden) Bestandtheile aufgelöst und entfernt werden und der krystallisirbare Zucker zurückbleibt. Man lässt verschiedene Flüssigkeiten nach einander in bestimmter Reihenfolge auf den Rohzucker einwirken und polarisirt schliesslich den Rückstand, da ja immer noch gewisse Bestandtheile (unlösliche Asche etc.) zurückbleiben. — Zur Ausführung des Versuchs sind fünf verschiedene Flüssigkeiten erforderlich: I. Alkohol von 85 bis 86 Proc. Tralles, welchem auf je 1 l 50 ccm Essigsäure zu-

[1]) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie d. D. R. XXII, 306, 843, 931. XXIII, 304.

gesetzt sind; derselbe muss vollständig mit Zucker gesättigt sein. Die Sättigung ist durch tagelange Berührung mit gestossener reiner Raffinade unter häufigem Umschütteln zu erlangen. II. Alkohol von 92 Proc. Tralles; III. Alkohol von 96 Proc. Tralles; beide Flüssigkeiten müssen ebenfalls vollständig mit Zucker gesättigt sein, dürfen aber keine Essigsäure enthalten. IV. Absoluter Alkohol. V. Ein Gemisch von gleichen Raumtheilen absoluten Alkohols und wasserfreien Aethers. Die Flüssigkeiten IV und V werden über gestossenem Zucker aufbewahrt, um, wenn geringe Wassermengen vorhanden sein sollten, dieselben mit Zucker zu sättigen.

Den Apparat setzt Scheibler in folgender Weise zusammen. Die Flüssigkeiten werden zum Gebrauch aus den Vorrathsgefässen in zweihalsige Flaschen gefüllt, in welchen sich stets ein starker Rückstand von ungelöst gebliebenem Zucker befinden muss. Fig. 147 zeigt eine solche zweihalsige Flasche mit Hebervorrichtung (*a*) und Chlorcalciumrohr (*b*), welches die Feuchtigkeit der eintretenden Luft absorbiren soll. Die Flaschen für die Flüssigkeiten I, II und III werden innen mit einer Kruste von Zuckerkrystallen überzogen, welche man aus heiss gesättigten alkoholischen Lösungen sich ausscheiden lässt; dieselben sind ferner noch bis zur Hälfte mit erbsengrossen, abgesiebten und mit absolutem Alkohol gewaschenen Stücken von Kandis der besten Sorte gefüllt. Die Hebervorrichtung *a* besteht aus einem Glasrohre *c* und Quetschhahn mit Spitze; das Glasrohr enthält grobkörnigen, getrockneten, besten Krystallzucker, welcher durch Filzpfropfen (*d*) eingeschlossen ist, so dass bei geöffnetem Quetschhahn das Austreten fester Zuckertheile vermieden wird. Auf diese Weise gelingt es, die Lösungen bei jeder Temperatur zuckergesättigt zu erhalten. — Die Flaschen für die Lösungen IV und V bedürfen der Hebervorrichtung mit den Zuckerkrystallen nicht; es genügt ein mit Glasspitze und Quetschhahn versehener Gummischlauch. — Man numerirt die Flaschen und setzt sie auf ein passendes Gestell an einen Ort, welcher grossen Temperaturschwankungen nicht ausgesetzt ist.

Fig. 147.

Das Auswaschen des zu untersuchenden Zuckers geschieht in einem Messkölbchen (50-ccm-Kölbchen), Fig. 148, welches mit einem Absauge-

rohr und einem Recipienten (grösseren Kolben) zur Aufnahme der abgesaugten Flüssigkeiten verbunden ist. Der Recipient steht mit einem Bunsen'schen Aspirator oder einer Saugvorrichtung anderer Art in Verbindung. Das Absaugerohr besteht aus einer Glasröhre, welche unten eine Erweiterung besitzt, deren Mündung mit Filz überspannt als Filter dient.

Die Untersuchung des Zuckers geschieht wie folgt: Man wägt von dem zu untersuchenden Product das Normalquantum (26,048 g) resp. das halbe Normalquantum (13,024 g) ab und bringt diese Menge ohne Verlust in das 50-ccm-Kölbchen. Der Rohzucker muss eine gleichartige Masse bilden, Klümpchen und Knoten sind vorher zu zerdrücken; schmierige

Fig. 148.

Nachproducte wägt man gleich im 50-ccm-Kölbchen ab, welches stets vollständig ausgetrocknet sein muss. Ist das Kölbchen mit dem Zucker beschickt, so bringt man die Röhre mit dem Filzfilter hinein, der Art, dass das Filter den Boden lose berührt und setzt nun den Pfropfen darauf, welcher gleichzeitig die Verbindung mit der Auswaschflüssigkeit herstellt. Durch die Röhre *n* mit Gummischlauch lässt man nun die Waschflüssigkeit *d* in das Kölbchen fliessen. Der Pfropfen hat seitlich noch eine offene Rinne zum Entweichen der Luft und dient überhaupt nur zum Festhalten der beiden Glasröhren, weniger als Verschluss. Man füllt das Kölbchen mit etwa 30 ccm Waschflüssigkeit von Lösung V. Diese Aethermischung soll den in dem Wasser des Rohzuckers aufgelösten krystallisirbaren Zucker in fester Form abscheiden; derselbe fällt in feinen Krystallen aus. Man lässt den Inhalt des Kölbchens 15 Minuten lang ruhig stehen, verbindet dann durch Gummischlauch den Recipienten mit der Saugvorrichtung und saugt die Flüssigkeit von *A* durch das Filzfilter nach *B* hinüber.

Nach dem Absaugen, welches bei allen Operationen vollständig geschehen muss, streift man den Gummischlauch von *n* wieder ab und lässt 30 ccm von Flüssigkeit IV in das Kölbchen fliessen (Flüssigkeit IV ist absoluter Alkohol und dient dazu, den Zucker vollständig zu entwässern). Nach 15 Minuten saugt man diese Flüssigkeit ab. Dann füllt man mit Flüssigkeit III und nach 2 Minuten, wenn abgesaugt ist, mit Flüssigkeit II und endlich mit I. Die Flüssigkeiten II und III dienen zur Verdrängung des Alkohols; Flüssigkeit I ist die eigentliche Waschflüssigkeit. Nach Einguss dieser entfärbt sich der Zucker und giebt die Melasse an dieselbe ab. Mit Nr. 1 lässt man den Zucker unter Umschütteln 30 Minuten lang in Berührung, saugt ab und wiederholt diese Operation so lange und so oft, bis die über den Zucker stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Meistens genügt ein drei- bis viermaliges Aufgiessen. Nach dem Absaugen verdrängt man die letzten Antheile von I durch II, die Reste von II durch III und giebt dann noch nach abermaligem Absaugen einen Aufguss von IV. Man hat jedesmal umzuschütteln und die einzelnen Aufgüsse in Zeiträumen von 2 Minuten folgen zu lassen. Der ausgewaschene Zucker ist noch mit absolutem Alkohol durchfeuchtet, welcher sich durch Trocknen auf dem Wasserbade leicht entfernen lässt. Der übrig bleibende Rückstand ist meistens rein weiss, nur bei dunkleren Zuckern — Nachproducten — ist er gefärbt von Stoffen, welche durch die hier angewandten Auswaschflüssigkeiten überhaupt nicht zu entfernen sind.

Man zieht nun die Auswaschröhre sorgfältig heraus, setzt einen Trichter auf das Kölbchen und spült die der Röhre anhaftenden Zuckerkryställchen mit Wasser ab; es ist nöthig, das Filzfilter vollständig auszuwaschen. Der Zucker wird aufgelöst und mit einigen Tropfen Bleiacetat- und Alaunlösung versetzt; dann füllt man die Lösung bis zur Marke des Kölbchens auf, mischt, filtrirt und polarisirt. — Die abgelesenen Grade ergeben direct den Raffinationswerth in Procenten.

Scheibler[1]) hat später vorgeschlagen, die Schlusspolarisation wegzulassen und den Zuckergehalt, da die Auswaschproducte fast chemisch reiner Zucker sind, aräometrisch zu bestimmen. — Nach dieser Abänderung hat man den ausgewaschenen und völlig trocknen Zuckerrest zu 50 ccm zu lösen — natürlich ohne klärende Zusätze —, und hiernach auf irgend eine Weise (am besten mit der Mohr'schen Wage) das specifische Gewicht der wässerigen Lösung zu bestimmen. Aus dem specifischen Gewicht der Lösung ergiebt sich der Zuckergehalt und unter Berücksichtigung des angewandten Zuckerquantums auch der Raffinationswerth des untersuchten Zuckers.

Um der hierbei nothwendigen Umrechnungen überhoben zu sein, hat Scheibler eine umfangreiche Tabelle ausgerechnet (Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie XXIV, 214), welche direct neben der Angabe des specifischen Gewichts den demselben entsprechenden Zucker-

[1]) Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie d. D. R. XXIV, 214.

gehalt angiebt, der aus 26,048 g (resp. 13,024 g) Auswaschproduct erhalten ist. Diese Zahl ist der Raffinationswerth des untersuchten Zuckers.

Der letztgenannten Methode möchten wir aber dennoch nicht den Vorzug geben, da die Bestimmung des specifischen Gewichts in diesem Falle eine ganz besondere Sorgfalt erfordert, weil eine Differenz von 0,001 schon ein ganzes Procent im Zuckergehalt ausmacht; auch ist es nöthig, die Temperatur der Flüssigkeit genau zu beobachten resp. dieselbe auf die Normaltemperatur zu bringen. Aus diesen Gründen würden wir rathen, die Polarisation zur Ermittelung des Zuckergehaltes der aräometrischen Methode vorzuziehen.

Anhang. Nähere Untersuchung des organischen Nichtzuckers. Uebersicht. Die Untersuchung des organischen Nichtzuckers soll hier ausführlich behandelt werden, weil sich bis jetzt über diesen Gegenstand in deutschen Büchern wenig findet und weil die hier zu besprechenden Stoffe beginnen, erhöhtes Interesse für die Zukerfabrikation zu gewinnen, ja in grösseren Fabriklaboratorien zum Theil schon jetzt nicht selten Gegenstand der Untersuchung sind. Dass die besprochenen Methoden zur Bestimmung einzelner organischer Substanzen noch viel zu wünschen übrig lassen, hat Ref. sich nicht verhehlt, doch glaubt derselbe zur weiteren Ausbildung derselben hierdurch Anregung gegeben zu haben. Das Verdienst, die verschiedenen Methoden, welche zur Nachweisung der betreffenden Stoffe dienen, zuerst gesammelt und zusammengestellt zu haben, gebührt zwei französischen Forschern, Commerson und Laugier, in ihrem „Guide pour l'analyse des matières sucrées", Paris 1879, II. Ed.

Unter organischem Nichtzucker versteht man die Differenz zwischen Gesammtnichtzucker und Asche. Er schliesst somit alle im Gange der Analyse gemachten Fehler ein, und umfasst eine sehr grosse Anzahl von Körpern, welche im Safte nachweislich vorkommen. Man kann diese Verbindungen in drei verschiedene, scharf charakterisirte Klassen theilen.

I. Organische Säuren, oder solche Verbindungen, welche die Rolle einer Säure spielen können: Oxal-, Bernstein-, Aepfel-, Wein-, Citronen-, Pectin-, Parapectin-, Metapectinsäure; Ameisen-, Essig-, Propion-, Milch- und Buttersäure; Asparagin-, Glucin-, Melassen- und Ulminsäure.

II. Stickstoffhaltige organische Substanzen: Eiweisskörper (Albumin, Legumin); Abkömmlinge der Eiweissarten (Tyrosin, Leucin); Fermente und stickstoffhaltige Extractivstoffe, Asparagin, Betaïn, Trimethylamin (im Anschluss Salpetersäure und Ammoniak).

III. Stickstofffreie, nicht saure organische Substanzen: Cellulose, Pectose, Pectin, Parapectin, gummiartige und schleimige Substanzen, Farbstoffe, Fett, ätherische Oele, Mannit, Alkohol, Stärkemehl.

Wir wollen nicht unbemerkt lassen, dass unter oben genannten Stoffen einige aufgeführt sind, welche direct im Rübensafte noch nicht nachgewiesen sind, dieselben entstehen aber im Laufe des Fabrikationsbetriebes und befinden sich dann im Safte. Die Nachweisungsmethoden verstehen sich für alle Arten von Säften, welche neben Rohzucker fremde Stoffe enthalten. (Bei der Schwierigkeit, alle diese Stoffe zu trennen, darf es nicht auffallen, dass mancher in neuester Zeit nachgewiesener Körper, wie Tricarballylsäure, Aconitsäure, hier keiner Erwähnung geschieht.)

Sämmtliche der erwähnten organischen Substanzen einzeln zu bestimmen, ist zur Zeit noch nicht gelungen, da dieselben in zu geringen Mengen vorkommen.

I. Organische Säuren oder Verbindungen, welche die Rolle einer Säure spielen können. *A. Qualitative Bestimmung der organischen Säuren.* Bittmann[1]) hat die qualitativen Analysen derselben nach Commerson und Laugier in tabellarische Form gebracht, welche wir hier mittheilen.

[1]) Bittmann, Deutsche Zuckerindustrie 1879.

Ma in kleinem Ueberschuss an, kocht bis zur vollständigen Vertreibung monhydroxyd; fällt dann mit wenig überschüssigem neutralen Bleiacetam destillirten Wasser aus. Darauf vertheilt man den Niederschlag in zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes, fügt einige Cubikcentimete

Nieder

Parap monchlorid und Calciumchlorid zu. Der Niederschlag, welcher tin und I
säure al
gelatinöse
parente iltrat 2.
schlag, u Kein Niederschlag: Abwesenheit von Citronen-, Aepfel-, Bern-
Alkohol. lag (Calciumsalze dieser Säuren) wird abfiltrirt, mit Alkohol
sensäure oxyd alkalisch gemacht. Entsteht beim Erhitzen dieser Lösung
Flocken, Niederschlag wird eventuell abfiltrirt.
Alkohol.

Filtrat 3.

80 Procent zu. Es entsteht ein Niederschlag von bernstein-, lzen. Man filtrirt und theilt den Niederschlag in zwei Hälften.

lags.	II. Hälfte des Niederschlags.	
zsäure und n:	Man löst heiss in zehnfach verdünnter Salpetersäure und theilt in zwei Hälften.	
älfte:	1. Hälfte:	2. Hälfte:
säure ist duction al- Kupferlö- hzuweisen. ales und Bleiacetat insäure un- g in wässe- ständig in her Lö-	Man lässt erkalten; es krystallisiren farblose Prismen von äpfelsaurem Calcium aus. Sie werden mit Wasser gewaschen, heiss gelöst und mit neutralem Bleiacetat gefällt. Das amorphe Bleisalz geht binnen 24 Stunden in den krystallinischen Zustand über und schmilzt in heissem Wasser.	Man dampft mit concentrirter Salpetersäure ab, kocht mit einer Lösung von Natriumcarbonat, filtrirt vom Niederschlag ab, neutralisirt das Filtrat mit Salpetersäure, kocht mehrmals stark auf und setzt Gypslösung zu. Niederschlag ist Calciumoxalat. Man giebt Calciumchlorid zu, um die von Aepfelsäure herrührende Oxalsäure vollständig auszufällen und weist im Filtrat Bernsteinsäure mit Eisenchlorid nach.

Tabelle II.

Seltenere nichtflüchtige Säuren.

Man löst wie bei Tabelle I 20 g Substanz auf, fällt wie dort mit neutralem Bleiacetat, bringt die Bleisalze auf ein Filter und wäscht mit ausgekochtem destillirten Wasser nach, bis das Waschwasser keine Bleireaction mehr giebt.

Niederschlag.

Derselbe enthält Bleisalze organischer Säuren; auch Bleisulfat und -phosphat. In geringen Mengen kann sich im Bleiniederschlage auch Parapectin finden. Pectin wird nur durch basisches Bleiacetat gefällt.) Ueber die Abscheidung der Stoffe siehe nebenstehend (Spalte 2).

Filtrat 1.

Man giebt eine Lösung von basischem Bleiacetat im Ueberschuss zu, filtrirt den Niederschlag und wäscht denselben aus.

Niederschlag.

Man suspendirt denselben in Wasser, leitet Schwefelwasserstoff im Ueberschuss ein, filtrirt das Schwefelblei ab, verjagt im Filtrat den Schwefelwasserstoff durch Kochen, setzt Alkohol und einige Cubikcentimeter Essigsäure zu. Es entsteht ein Niederschlag, welcher abfiltrirt wird.

Niederschlag.

Pectin und Parapectin. Man kann diese Stoffe von vornherein mit dem Legumin abscheiden, indem man die ursprüngliche Probe statt schwach, stark mit Essigsäure ansäuert, aufkocht und das Coagulum abfiltrirt.

Filtrat.

Dasselbe kann kleine Mengen von Glucin-, Bernstein- und Aepfelsäure enthalten, die nicht vollständig durch neutrales Bleiacetat gefällt sind, ausserdem Spuren von Asparagin- und Metapectinsäure, welche nach Ausfällung obiger Säuren mit Calciumnitrat und Alkohol nachgewiesen werden können. (Siehe nebenbei.)

Filtrat 2.

Enthält Asparagin- und Metapectinsäure. Man giebt einige Cubikcentimeter einer ammoniakalischen Lösung von Bleiacetat zu, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt, wäscht aus, zersetzt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt dann Bleisulfid ab, dampft das Filtrat stark ein, giebt das gleiche Volumen Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht zu und erhitzt eine Viertelstunde. Die Asparaginsäure bleibt unzersetzt, die Metapectinsäure spaltet sich in Oxalsäure, welche in Lösung geht, und in Mucinsäure, die beim Erkalten auskrystallisirt. Man filtrirt ab.

Krystalle.

Die ausgewaschenen Mucinsäurekrystalle werden mit Salpetersäure gekocht; die Mucinsäure verwandelt sich vollständig in Oxal- und Weinsäure, durch deren Nachweis das ursprüngliche Vorhandensein der Metapectinsäure constatirt ist.

Mutterlauge.

Enthält Asparagin- und Oxalsäure, herrührend von obiger Zersetzung. Man leitet Stickstoffsesquioxyd (N^2O^3) ein; unter Stickstoffentwickelung bildet sich aus der Asparaginsäure Aepfelsäure, welche nach Tabelle I nachgewiesen wird. Mit dem Nachweise der Aepfelsäure ist das Vorhandensein der Asparaginsäure in der ursprünglichen Flüssigkeit constatirt.

Tabelle III.

Flüchtige Säuren.

20 bis 100 g des zur Untersuchung stehenden Stoffes (concentrirte Fabrikationssäfte, Füllmassen etc. werden zu 50 Brix verdünnt) werden mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, sämmtliches Chlor der Metallchloride wird mit einer titrirten Silberlösung (Silbersulfat) genau ausgefällt und abgeschiedenes Silberchlorid abfiltrirt. Man destillirt die Flüssigkeit so lange sauer reagirende Dämpfe übergehen, sättigt das Destillat genau mit Baritwasser, entfernt das etwa überschüssig zugesetzte Bariumhydroxyd durch Einleiten von Kohlendioxyd, concentrirt die Flüssigkeit, filtrirt das Bariumcarbonat ab und trocknet das Filtrat bei 110° in einer Platinschale.

1. Rückstand vom Destillat.

Derselbe enthält beinahe alle Milchsäure, nur geringe Antheile befinden sich im Destillat. Man giebt 3 Vol. Alkohol hinzu und destillirt die alkoholische Flüssigkeit mit Kalkmilch. Man filtrirt heiss vom Calciumhydroxyd und Gyps ab, entfernt den Kalk im Filtrat mit Kohlendioxyd, dampft ein, trocknet, nimmt den Rückstand mit starkem Alkohol auf, filtrirt nochmals und überlässt die Flüssigkeit der Ruhe.

Beim Vorhandensein von Milchsäure setzen sich Krystalle von milchsaurem Calcium (Calciumlactat) in der bekannten charakteristischen Form ab.

2. Destillat.

Man erschöpft die aus dem Destillat dargestellten getrockneten Bariumsalze wiederholt mit kochendem Alkohol von 88 Proc. und filtrirt das Gelöste vom Ungelösten ab.

Ungelöst.

Bariumformiat und -nitrat. Spuren von Bariumacetat. Man löst in wenig Wasser und fällt das Barium mit Natriumsulfat, filtrirt und versetzt einen Theil des Filtrats mit Silbernitrat. Gefälltes Silbercitrat wird beim Erhitzen vollständig zu metallischem Silber reducirt (Silberspiegel).

Quecksilberchlorid wird in einem anderen Theile der Flüssigkeit in Quecksilberchlorür verwandelt. Die Gegenwart der Ameisensäure ist durch diese Reactionen bewiesen.

In Lösung.

Essigsaures, propionsaures und buttersaures Barium (Acetat, Propionat. Butyrat). Man verdampft bis zu einem kleinen Rest, nimmt mit etwas Wasser auf, fällt das Barium durch Schwefelsäure, filtrirt vom Bariumsulfat ab und theilt das Filtrat in zwei gleiche Theile. Der eine Theil wird mit Natriumhydroxyd neutralisirt, der andere wieder zugegeben und das Ganze destillirt.

Destillat.	Rückstand.
Buttersäure und Propionsäure. Man erkennt dieselben an ihrem Geruch und den öligen Tropfen, welche sie bilden, wenn man ihre Salze durch Schwefelsäure zersetzt.	Essigsäure. Erkennbar am Geruch und am Auftreten des charakteristischen Essigäther-Aromas beim Erhitzen eines trocknen essigsauren Salzes mit Schwefelsäure und Alkohol.

Nichtflüchtige Säuren

a) Fällung durch neutrales Bleiacetat:

Oxal-, Citronen-, Wein- und Aepfelsäure. Unvollständig: Pectin-, Parapectin-, Glucin-, Melassen-, Ulmin- und Bernsteinsäure.

---

50 g Substanz werden in destillirtem Wasser aufgelöst und mit Essigsäure schwach angesäuert; man kocht die Flüssigkeit zur Vertreibung von Kohlendioxyd, neutralisirt mit Natriumhydroxyd (kohlensäurefrei) setzt neutrales Bleiacetat in kleinem Ueberschuss hinzu und digerirt eine Stunde lang. Der Rückstand wird auf ein gewogenes, getrocknetes Filter gebracht und mit ausgekochtem destillirten Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine Bleireaction mehr zeigt. (Behandlung des Filtrates siehe b.) Der Niederschlag repräsentirt die Bleisalze obiger Säuren und ausserdem, falls vorhanden, Sulfat und Phosphat des Bleies. Filter sammt Inhalt wird bei 110° getrocknet und gewogen. Man verbrennt darauf das Filter im gewogenen Platintiegel, fügt den Niederschlag hinzu und erhitzt zur dunklen Rothgluth. Um die Verbrennung der Kohle zu erleichtern, giebt man zu wiederholten Malen kleine Mengen von Ammonnitrat hinzu, operirt überhaupt recht vorsichtig und vermeidet selbstverständlich jedes Verspritzen. Nach dem Erkälten wird der Tiegel gewogen: Gewicht des Inhalts von dem des bei 110° getrockneten Niederschlags abgezogen, ergiebt das Gewicht der organischen Säuren, da Bleisulfat und -phosphat durch das Glühen nicht verändert wird.

b) Fällung durch basisches Bleiacetat:

Pectin-, Parapectin-, Glucin-, Melassen-, Ulmin- und Bernsteinsäure. Parapectin. Unvollständig: Asparagin-, Metapectinsäure und Pectin.

Das Filtrat von den durch neutrales Bleiacetat gefällten Bleisalzen wird mit basischem Bleiacetat in geringem Ueberschuss versetzt und filtrirt (Filtrat siehe c). Der Niederschlag wird auf ein gewogenes, getrocknetes Filter gebracht, ausgesüsst, getrocknet bei 110° und gewogen. Ein Theil wird verascht wie bei a) und wie dort wird das Gewicht der organischen Säuren aus der Differenz bestimmt.

c) Fällung durch ammoniakalisches Bleiacetat:

Asparagin- und Metapectinsäure.

Das Filtrat von dem mit basischem Bleiacetat erhaltenen Niederschlag wird mit einigen Cubikcentimetern ammoniakalischer Bleiacetatlösung versetzt. Die Flüssigkeit muss 12 Stunden stehen; man filtrirt, lässt abtropfen und wäscht ein einziges Mal mit destillirtem Wasser nach, dem etwas ammoniakalisches Bleiacetat zugefügt ist. Der getrocknete gewogene Niederschlag wird, wie bei a) und b) beschrieben, behandelt.

Anmerkung. Es ist die Vorsicht anzuwenden, das ammoniakalische Bleiacetat nur langsam und in geringer Menge zuzusetzen, da andernfalls aus den Lösungen Zucker mit ausfällt; in Folge dessen ist selbst eine annähernde Bestimmung der in Rede stehenden Säuren sehr schwierig.

Flüchtige Säuren

d) Keine Fällung durch Bleiacetat:

Ameisen-, Essig-, Milch-, Propion- und Buttersäure.

50 g des Untersuchungsobjectes (bei dünnen Säften mehr; starke werden verdünnt) werden mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert. Alles Chlor, dessen Menge durch vorhergegangene Untersuchung annähernd bestimmt ist, wird mittelst einer titrirten Lösung von Silbersulfat genau ausgefällt. Hierauf wird die von Silberchlorid befreite Flüssigkeit abdestillirt, so lange noch saure Dämpfe übergehen. Die Destillationsflüssigkeit wird mit Bariumhydroxydlösung versetzt, ein Ueberschuss des letzteren mit Kohlendioxyd ausgefällt und abfiltrirt. Die Flüssigkeit wird in einer gewogenen Platinschale bei 110° getrocknet; der Rückstand repräsentirt das Gewicht der organischen Bariumsalze, welche man als Sulfate oder als Carbonate bestimmt.

Sind in dem zu untersuchenden Stoffe auch Nitrate enthalten, so enthält der Rückstand auch Bariumnitrat; man muss dann eine Salpetersäurebestimmung vornehmen, aus deren Resultat das Gewicht des Salzes zu berechnen und in Abzug zu bringen ist.

C. *Genaue quantitative Gesammtbestimmung der organischen Säuren und Salze mit mineralischer Basis und organischen oder unorganischen Säuren nach E. Laugier*[1]). Die Bestimmung zerfällt in 3 Theile: a. Ausziehung der organischen Säuren, b. Bestimmung des Gesammtgewichts, c. Bestimmung des Gewichts der Salze mit organischen und unorganischen Säuren.

a) Die Ausziehung der Säuren kann in jedem Auslaugeapparate vorgenommen werden. Laugier empfiehlt Schlösing's Tabackextractionsapparat; sehr zweckmässig würde sich Scheibler's Extractionsapparat dazu eignen (siehe S. 724 ff.). Die zu untersuchende Probe wird mit verdünnter Schwefelsäure im kleinen Ueberschuss und mit Aether versetzt. Man lässt den Apparat 12 Stunden lang im Wasserbade stehen und setzt öfter neuen Aether hinzu. Ist die Auslaugung vollendet, so muss die Lösung mit Wasser wiederholt geschüttelt werden, die Säuren gehen dann in die wässerige Lösung, in der ätherischen bleiben die Fettstoffe.

Pectin und Parapectinsäure gehen nicht in den ursprünglichen ätherischen Auszug über, müssen deshalb, wenn sie in der Probe vorhanden sind, besonders bestimmt werden; schwer löslich sind Asparaginsäure, Ulmin- und Metapectinsäure; deshalb muss man längere Zeit und mit viel Aether auslaugen.

Die wässrige Lösung wird in 2 Theile getheilt; der eine dient zur Bestimmung des Gesammtgewichts der Säuren, der andere zur Wiedererzeugung der Salze der Probe und zur Bestimmung des Gewichts derselben.

b) Bestimmung des Gesammtgewichts der Säuren. In einer gewogenen Platinschale neutralisirt man die eine Hälfte genau mit einer Bariumhydroxydlösung von bekanntem Gehalt, trocknet bei 80° im Luftbad, dann in einem unwirksamen Gasstrom bei 100° und endlich bei 200°; bei dieser Temperatur verlieren alle organischen Säuren ihr Verbindungswasser. Es ist erforderlich, so lange zu erhitzen, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken ist. Das erhaltene Gewicht repräsentirt die Bariumsalze der organischen Säuren; um das Gewicht der letzteren selbst zu erhalten, ist nöthig, das Gewicht des hinzugefügten Bariums abzuziehen. Man wird gut thun, einen Controlversuch in der Weise vorzunehmen, dass man das Barium aus den Salzen als Sulfat abscheidet und wägt.

Etwa besonders bestimmte flüchtige organische Säuren sind vom Gesammtgewichte der Säuren abzuziehen und besonders in Rechnung zu stellen.

c) Bestimmung des Gewichts der Salze. Man giesst die zweite Hälfte der wässerigen Säurelösung auf den durch Einäscherung einer genau

---

[1]) Commerson et Laugier, Guide pour l'analyse des matières sucrées. Paris 1879, p. 252.

entsprechend grossen Probe der untersuchten Substanz erhaltenen Rückstand, (bestehend aus Carbonaten, deshalb „cendres carbonatées") und hat so nach der Kohlensäureentwickelung die Salze in ihrem ursprünglichen Zustande wieder hergestellt. Man trocknet das Salzgemisch bei. 110°, wodurch das Gesammtgewicht der Salze vermindert und die während des Verbrennens verschwundene Salpetersäure erhalten wird; die Salpetersäure muss direct bestimmt und in Rechnung gesetzt werden.

Die Bestimmung des Verbindungswassers findet durch Trocknung des Salzgemisches bei 200° statt.

D. *Quantitative Bestimmung der einzelnen flüchtigen organischen Säuren.* Man stellt die Aethyläther der aufgefundenen Säuren dar und unterwirft dieselben der fractionirten Destillation. Das Destillat, gewonnen nach Tabelle B. Spalte d., wird in überschüssiger Natriumcarbonatlösung aufgenommen und zur Trockne verdampft; zum Rückstande wird Alkohol und Schwefelsäure im Ueberschuss gesetzt. Die Aetherbildung soll in dieser Weise nach 12 Stunden beendet sein. Die Aether werden mit schwach alkalischem Chlorcalcium gereinigt und der fractionirten Destillation unterworfen; sie werden getrennt in eine Bariumhydroxydlösung aufgenommen, wodurch Zersetzung derselben eintritt und die Bariumsalze der ursprünglichen Säuren wieder entstehen. Das Verfahren nimmt Zeit und Sorgfalt in Anspruch, soll aber nach E. Laugier (Guide pour l'analyse d. mat. suc. p. 248) sehr gute Resultate geben.

Die Siedepunkte der in Betracht kommenden Aether der Säuren sind:

Ameisensäureäther	55°	bis	58° C.
Essigsäureäther	74°	„	77°
Propionsäureäther	95°	„	98°
Buttersäureäther	114°	„	119°
Valeriansäureäther	133°	„	136°
Capronsäureäther	162°	„	165°

Wachtel bestimmte die flüchtigen Säuren der Melassen durch Destillation derselben auf dem Sandbade bei 130° nach dem Ansäuern mit 5 Proc. Schwefelsäure, neutralisirte das Destillat mit Calciumcarbonat, filtrirte und dampfte zur Trockne. Rückstand minus Calcium gleich Summe der organischen flüchtigen Säuren.

Quantitative Bestimmung der Essigsäure nach Schlösing. (Commerson et Laugier, p. 249.) Man verdrängt die Essigsäure durch Wasserdampf bei Gegenwart von Weinsäure, welche im Ueberschuss zugesetzt ist. Das Gemisch befindet sich zwischen zwei Asbestpfropfen in einem Glasrohr, welches in einer weiten Glasröhre steckt, durch die Wasserdampf eingeleitet wird. Die Röhre ist da, wo der Dampf eintritt, offen, an der anderen Seite mit einem kleinen Kühler verbunden, in welchem die destillirte Essigsäure verdichtet und einer titrirten Bariumhydroxydlösung zugeführt wird. Bei Gegenwart keiner

anderen flüchtigen Säure kann die Baritlösung einfach zurücktitrirt werden, sind aber andere flüchtige Säuren vorhanden, so muss man die Säureäther darstellen. Statt der Bariumhydroxydlösung ist die Vorlage dann mit einer Lösung von Natriumcarbonat zu beschicken.

E. *Quantitative Bestimmung der Oxal-, Citronen- und Aepfelsäure.* Sind als nicht flüchtige organische Säuren nur Oxal-, Citronen- und Aepfelsäure vorhanden, so können diese von den anderen Verbindungen quantitativ getrennt werden. Man bedient sich der schon oben erwähnten Aetherextractionsmethode (nach Schlösing). Der ätherische Auszug wird in Kalkmilch aufgenommen, um die Säuren in die betreffenden Kalksalze überzuführen; diese werden auf ein Filter gebracht und mit Alkohol ausgewaschen; nur die Salze der Oxal-, Citronen-, Aepfel- und Phosphorsäure sowie etwas Aetzkalk bleiben zurück. Hierauf wird durch Waschen mit heissem Wasser citronen- und äpfelsaures Calcium, sowie etwas Calciumhydroxyd entfernt.

Oxalsäure. Der ungelöst bleibende Niederschlag wird auf dem Filter in Salzsäure gelöst; beim Neutralisiren mit Ammonhydroxyd fallen Calciumoxalat und -phosphat aus, von denen letzteres durch Ansäuren mit Essigsäure wieder gelöst wird. Das Calciumoxalat wird abfiltrirt, gewaschen, geglüht und als Calciumcarbonat gewogen. Nach Laugier wird dasselbe in das Sulfat verwandelt.

Citronensäure. Die oben erhaltene wässerige Lösung des citronen- und äpfelsauren Calciums wird mit Ammoncarbonat im Ueberschuss versetzt; man hat so die Ammoniaksalze dieser Säuren nach dem Abfiltriren des Calciumcarbonats in Lösung.

Die Trennung der Citronensäure von der Aepfelsäure geschieht durch Bleiacetat und beruht auf der Thatsache, dass Aepfelsäure bei Gegenwart von Citronensäure nicht gefällt wird. Man muss also vorsichtig die Citronensäure ausfällen und muss das Bleiacetat in kleinen Antheilen zugeben. Die Operation ist öfter zu wiederholen; die Niederschläge werden auf einem Filter gesammelt. Bei den letzten Operationen untersucht man den Niederschlag auf äpfelsaures Blei durch Hinzufügen von Essigsäure zu demselben, welche äpfelsaures Blei löst und citronensaures Blei ungelöst lässt. Löst sich alles, so ist Citronensäure nicht in Lösung: die Citronensäure-Fällung ist beendet; bleibt ein unlöslicher Rückstand, so wird die Probe neutralisirt, zur ursprünglichen Flüssigkeit gegeben und weiter filtrirt. Der Niederschlag des citronensauren Bleies wird auf dem Filter gewaschen, getrocknet und gewogen, durch Glühen verwandelt man das Bleisalz in Bleioxyd und berechnet aus der Gewichtsdifferenz die Menge der Citronensäure.

Aepfelsäure. Nachdem das citronensaure Blei abfiltrirt ist, wird das Filtrat mit Bleiacetat im Ueberschuss und mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols versetzt. Das äpfelsaure Blei wird vollständig gefällt.

Nach einer Stunde wird filtrirt, der Niederschlag mit 50procentigem Alkohol ausgewaschen und bei 110° getrocknet; man verascht und berechnet aus dem Gewicht des Bleioxydes das der Aepfelsäure.

Bemerkung. Nach Laugier (Guide pour l'analyse etc. p. 247), gelingt die vollständige Trennung der Citronen- und Aepfelsäure selten, da der Niederschlag des citronensauren Bleies kleine Antheile des äpfelsauren Bleies und umgekehrt zurückhält. Derselbe räth deshalb, die Fällung vorsichtig vorzunehmen und die Niederschläge gewissermaassen in drei Theile zu theilen; der erste Theil würde als reine Citronensäure, der zweite als Citronen- und Aepfelsäure (gleiche Theile) und der dritte Theil als reine Aepfelsäure aufzufassen sein. Theil I wird dadurch erhalten, dass man vor der vollständigen Ausfällung der Citronensäure mit dem Zusatze des Bleiacetats aufhört und filtrirt; Theil II wird erhalten dadurch, dass man im Filtrat die Bleifällung nur ein wenig überschreitet und den Niederschlag abfiltrirt; im Filtrat wird dann auf die eben beschriebene Weise Theil III erhalten. Die Resultate sollen genauer werden.

Dieses ursprünglich von Schlösing angegebene Verfahren kann dadurch vereinfacht werden, dass man nicht die Calciumsalze der betreffenden Säuren darstellt, sondern dass man letztere dem ätherischen Auszug mit verdünntem Ammonhydroxyd entzieht. Aus der so gewonnenen, alkalischen Lösung der Ammonsalze der Oxal-, Citronen- und Aepfelsäure wird erstere durch Zusatz von Calciumchlorid in Form von Calciumoxalat gefällt, während man im Filtrat die beiden übrigen Säuren nach Entfernung des Calciumchloridüberschusses durch Ammoncarbonat in oben beschriebener Weise bestimmt. (Laugier, Guide pour l'analyse etc. p. 244.)

II. Stickstoffhaltige organische Substanzen nebst Salpetersäure und Ammoniak. Der Gesammtstickstoff umfasst den Stickstoff der Salpetersäure, des Ammoniaks und die Menge des in organischen Verbindungen vorhandenen; man wird also den organischen Stickstoff nur dann erhalten, wenn man vom Gesammtstickstoff das Gewicht des in Form von Salpetersäure und Ammoniak enthaltenen abzieht. Die Bestimmung selbst wird deshalb in 3 Thle. zerfallen: a) Bestimmung des Gesammtstickstoffs, b) Bestimmung des in Form von Salpetersäure, c) Bestimmung des in Form von Ammoniak vorhandenen Stickstoffs.

a) Bestimmung des Gesammtsickstoffs. Dieselbe erfolgt nach der bekannten Methode von Will und Varrentrapp (Fresenius, Quant. Anal. 6 Aufl. §. 186) durch Glühen der zu untersuchenden Masse mit Natronkalk. Der Stickstoff wird in Form von Ammoniak aus den organischen Verbindungen und den salpetersauren Salzen ausgetrieben. In einer bestimmten Menge vorgelegter Normalsäure fängt man das Ammoniak auf und bestimmt durch Zurücktitriren mit Normalalkali seine Menge (auch kann man, falls man Normalsalzsäure vorgelegt hat, den

gebildeten Salmiak mit Platinchlorid fällen und den Niederschlag als Ammoniumplatinchlorid wägen).

b. Bestimung der Salpetersäure. Man bedient sich der von F. Schulze modificirten Schlösing'schen Methode (Wulfert Zeitschr. f. analyt. Chemie 9, S. 400).

Man misst das durch Einwirkung von Eisenchlorür auf den salpetersäurehaltigen Stoff gebildete Stickoxyd und vergleicht das Resultat mit dem Volumen, welches aus einem bekannten Gewicht von reinem Kaliumnitrat unter gleichen Verhältnissen gewonnen ist.

Rathsam ist es, die Methode so auszuführen, wie dieselbe jetzt in den meisten deutschen Laboratorien der landwirthschaftlichen Versuchsstationen ausgeübt wird, nämlich das gebildete Stickoxyd durch Eisenchlorürlösung wieder absorbiren zu lassen und eine etwa zurückbleibende kleine Menge Gas von dem abgelassenen Volumen in Abzug zu bringen.

Beispiel: Eine Lösung von 0,3 g Kaliumnitrat (= 0,1602 g NO_5, alte Formel und Aeq. Zahlen) habe 15,4, und unter gleichem Druck und gleicher Temperatur haben 10 g der zu untersuchenden Substanz 12,3 Raumtheile Gas entwickelt. Seien nach der Wiederabsorbirung durch Eisenchlorür 0,5 Raumtheile zurückgeblieben, so dürften nur 11,8 Raumtheile als Stickoxyd in Rechnung gebracht werden. Nach der Proportion $15{,}4 : 11{,}8 = 0{,}1602 : x$ und der Gleichung $x = \frac{0{,}1602 \,.\, 11{,}8}{15{,}4}$ ergiebt sich, dass in 10 g Substanz 0,1227 g Salpetersäure, entsprechend 1,227 Proc. Salpetersäure enthaltend gewesen sind. Hieraus folgt die Menge des in Form von Salpetersäure gefundenen Stickstoffs zu 0,318 Proc. ($54 : 14 = 1{,}227 : x$).

c. Bestimmung des Ammoniaks. Man kann zur Austreibung des Ammoniaks aus der Substanz die Methode nach Boussingault — Destillation mit gebrannter Magnesia — oder die von Schlösing — Anwendung von Kalkmilch in der Kälte — benutzen. Nach Boussingault (Fresenius, Quantitative Analyse, 6 Aufl., S. 224) bringt man die Probe in eine Retorte, in welcher sich aufgeschlämmtes Magnesiumoxyd befindet, welches in der Wärme das Ammoniak austreibt, ohne die stickstoffhaltigen organischen Stoffe anzugreifen. Die Retorte wird mit einem Liebig'schen Kühler, dieser mit Vorlage und einem U-Rohr verbunden; die beiden letzteren enthalten in mehr als hinreichender Menge die mit Lackmus geröthete Normalsäure. Man muss so lange erhitzen bis das Destillat aufhört die Flüssigkeit an der Berührungsstelle zu bläuen. Der Inhalt der Vorlage und des U-Rohrs wird sorgfältig in ein Becherglas gespült und der Rest der ungebundenen Säure mit Normalkalilauge zurücktitrirt. Aus den gefundenen Daten lässt sich der Gehalt an Ammoniak leicht berechnen.

Statt durch Titration kann das Ammoniak auch gewichtsanalytisch als Ammoniumplatinchlorid bestimmt werden, nur hat man in diesem Falle eine hinreichende Menge gewöhnlicher Salzsäure in die Vorlage zu bringen. 100 Thle. Ammoniumplatinchlorid entsprechen 7,64 Thln. Ammoniak oder 6,295 N.)

Die Methode Schlösing's ist obwohl einfacher, langwieriger als die ebenerwähnte, weshalb wir auf Beschreibung derselben in Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., §. 225 verweisen.

Was die Bestimmung des in Form von Ammonverbindungen in der Probe enthaltenen Stickstoffs durch Einwirkung von Natriumsubbromitlösung mit Hülfe des sogenannten Azotometers anlangt, so muss in Betreff der Ausführung dieser Methode auf S. 528 verwiesen werden.

Einzelbestimmung von einigen stickstoffhaltigen organischen Substanzen. Albumin. Man erhitzt die Flüssigkeit (Rübensaft etc.) zum Kochen, filtrirt, wäscht aus, trocknet bei 110° und wägt; Aschengehalt des Coagulums ist besonders zu ermitteln und in Abzug zu bringen.

Legumin. Da dasselbe in der Siedehitze nicht coagulirt, so ist es mit Essigsäure zu fällen. Der auf ein Filter gebrachte Niederschlag ist mit essigsäurehaltigem Wasser auszuwaschen, bei 110° zu trocknen, zu wägen und nach Abzug von Asche in Rechnung zu stellen.

Albumin und Legumin nebeneinander. Eine Trennung und Einzelbestimmung dieser beiden Körper giebt keine genauen Resultate. Sie werden durch Kochen unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure zusammengefällt; der Niederschlag wird wie oben behandelt.

Der Albuminniederschlag enthält meistens Pectinkörper eingeschlossen; es ist deshalb nöthig, bei genauen Bestimmungen eine Stickstoffbestimmung auszuführen, deren Resultat durch Multiplication mit dem Factor 6,25 auf Albumin (und Legumin) umzurechnen ist.

Schulze, Ulrich und Barbieri bezeichnen die stickstoffhaltigen Stoffe, welche sich im Mark finden, mit „unlösliche Eiweissstoffe", und berechnen die Menge aus dem Stickstoffgehalte des Markes durch Multiplication mit 6,25.

Die löslichen Eiweissstoffe scheiden dieselben durch Coagulation unter Zusatz von Essigsäure ab, berechnen den Eiweissgehalt aber aus der Stickstoffabnahme des Saftes nach der Abscheidung des Coagulums.

Leucin und Tyrosin. Das Leucin ist in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether, fällbar durch basisches Bleiacetat, nicht fällbar durch Tannin. Von den Eiweisskörpern kann es durch heissen Alkohol, aus welchem es beim Erkalten krystallisirt, getrennt werden. Tyrosin ist unlöslich in Alkohol und Aether, fällbar weder durch basisches noch durch neutrales Bleiacetat; nachweisbar durch das Millon'sche Reagens (Quecksilbernitrat), welches mit Tyrosin einen rothen flockigen Niederschlag erzeugt.

Asparagin. Qualitative Ermittelung siehe oben (S. 799). Ein genaue Methode zur quantitativen Ermittelung hat Sachsse angegeben (Journal f. prakt. Chemie N. F. 6. 118). Nach ihm wird das Asparagin durch Kochen mit Salzsäure in Asparaginsäure und Ammonchlorid zerlegt. Der als Salmiak ausgetretene Stickstoff wird im

Knop'schen Azotometer (siehe oben) bestimmt. 14 Thle. dieses Stickstoffs entsprechen 132 Thln. Asparagin.

Eine andere umständliche, von Sachsse beschriebene Methode, um alle amidartigen Körper aus dem Stickstoffgehalt zu bestimmen, beruht auf Zersetzung derselben mit salpetriger Säure. („Landwirthschaftliche Versuchsstation" Bd. 17, S. 321.)

Champion und Pellet haben eine Methode zur annähernden Bestimmung des Asparagins angegeben, welche auf dem wechselnden Drehungsvermögen desselben in verschiedenen Lösungsmitteln beruht. Der Saft wird zweimal, einmal wie gewöhnlich, das andere Mal nach Zusatz eines bekannten Gewichts von reinem Asparagin polarisirt. Aus den Polarisationsdifferenzen des mit Bleiacetat geklärten Saftes vor und nach dem Zusatz von 10 Proc. Essigsäure ist der annähernde Gehalt zu berechnen.

Betaïn. Der qualitative Nachweis geschieht nach Scheibler, welcher diese Verbindung zuerst in der Rübe auffand, dadurch, dass der Saft mit Salzsäure stark angesäuert und mit einer Lösung von phosphorwolframsaurem Natrium in geringer Menge versetzt wird. Die Flüssigkeit wird vom entstehenden Niederschlag getrennt, und mit einer neuen Menge des Fällungsmittels versetzt. Nach 8 bis 14 Tagen scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher durch Abpressen von der Flüssigkeit befreit und dann mit Kalkmilch behandelt wird. Es bildet sich unlösliches phosphorwolframsaures Calcium, während das Betaïn in Lösung geht. Die Lösung wird filtrirt, der Rückstand ausgewaschen, im Filtrat wird das gelöste Calciumhydroxyd mit Kohlendioxyd entfernt. Das eingeengte Filtrat lässt dann das unreine Betaïn auskrystallisiren, welches man durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und durch Kochen mit Thierkohle reinigt. — Das Betaïn ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und zeigt keinen Einfluss auf die Polarisationsebene (Unterscheidung von Asparagin); es krystallisirt in grossen Krystallen, welche an der Luft zerfliessen, und ist durch basisches Bleiacetat nicht fällbar. Beim Erhitzen ist der Geruch nach Trimethylamin bemerkbar.

Zur quantitativen Bestimmung des Betaïns ist das wie oben dargestellte unreine Betaïn auf einem Filter zu sammeln, mit verdünnter Schwefelsäure auszuwaschen und zu trocknen. Hierauf bestimmt man durch Glühen des Rückstandes mit Natronkalk den Ammoniak- resp. Stickstoffgehalt. 1 Thl. Ammoniak entspricht 0,82 Thln. Stickstoff, oder 8,36 Thln. wasserfreien Betaïns. (Die Resultate sind etwas zu niedrig wegen der nicht vollständigen Unlöslichkeit des phosphorwolframsauren Betaïns, aber dennoch relativ vergleichbar.)

Trimethylamin, $[N(CH_3)_3]$, ist nachweisbar durch den eigenthümlichen, unverkennbaren Geruch nach Häringslake, welcher bei Behandlung des Untersuchungsobjectes mit Alkalien auftritt. Aus seinen Salzen ist das Trimethylamin durch Alkalien (Kalium- beziehungsweise Natriumhydroxyd) in Freiheit zu setzen und durch Schütteln mit Aether (im

Extractionsapparat) zu isoliren. Die ätherische Lösung muss man mit Wasser aufnehmen und die wässerige Lösung direct titriren, falls kein Ammoniak vorhanden ist. Bei Gegenwart von Ammoniak wird man mit Salzsäure den ätherischen Auszug verdampfen, den Rückstand mit Alkohol aufnehmen, das salzsaure Trimethylamin mit Kaliumhydroxyd destilliren und das Destillat mit Normalsäure titriren.

III. Stickstofffreie organische Substanzen. Cellulose. Es ist eine successive Erschöpfung der zu untersuchenden Probe mit Wasser, Alkalien, Säuren, Alkohol und Aether vorzunehmen. Der unlösliche Rückstand, fast reine Cellulose, wird bei 100° getrocknet und gewogen. Anzurathen ist, den Rückstand in alkalischer Kupferlösung aufzunehmen und aus dieser Lösung durch Essigsäure auszufällen. Der ausgewaschene Niederschlag, aus reiner Cellulose bestehend, ist zu trocknen und zu wägen.

Pectin und Parapectin. Beide Körper haben gleiche Zusammensetzung und zeigen in ihren Reactionen grosse Aehnlichkeit. Hauptunterscheidungsmerkmal ist die Fällbarkeit des Pectins nur durch basisches, des Parapectins durch basisches und durch neutrales Bleiacetat. Zur qualitativen Nachweisung in Rübensäften werden Albumin und Legumin durch Coagulation entfernt, das Filtrat wird mit Alkohol versetzt; der entstehende Niederschlag ist durch Auflösen in Wasser und Wiederfällen mit Alkohol zu reinigen. Bei der quantitativen Analyse ist Pectinsäure, welche in Alkohol ebenfalls unlöslich ist vorher durch Calciumchlorid, wodurch pectinsaures Calcium gefällt wird, zu entfernen. Im Filtrat wird ein Calciumchloridüberschuss mit Natriumoxalat gefällt, der nochmals filtrirten Flüssigkeit wird Alkohol zugesetzt, bis die Flüssigkeit etwa 40 Proc. enthält. Hierauf erhitzt man auf 70° C. Pectin, Parapectin werden vollständig neben den Eiweisskörpern gefällt. Der Niederschlag wird decantirt, auf ein glattes, gewogenes Filter gebracht, bei 110° C. getrocknet und gewogen. Man hat in ihm den Gehalt an Stickstoff zu bestimmen. Die Stickstoffmenge wird mit 6,25 multiplicirt, um auf Eiweissgehalt umgerechnet zu werden. Aus der Differenz ist dann das Gewicht des Pectins und Parapectins zu berechnen.

Pectose. Dieselbe wird nach Schlösing's Methode in der Weise bestimmt (Laugier, Guide pour l'analyse etc., p. 295), dass man sie durch Kochen mit Kaliumcarbonat in Pectinsäure umwandelt. Die ursprünglich vorhandene Pectinsäure ist vorher auszufällen und zu bestimmen. Die bei niederer Temperatur getrocknete Substanz wird mit alkoholischer Salzsäure (1 HCl + 4 Alkohol) extrahirt, wodurch Pectinsäure frei wird. Man entfernt die Salzsäure durch Auswaschen mit 36 procentigem Alkohol und setzt ein bekanntes Gewicht Ammonoxalat zu (auf 1 Thl. Pectinsäure 2 Thle. Oxalat), in Folge dessen die Pectinsäure in Wasser löslich wird. Man filtrirt vom unlöslichen Rückstand ab und fällt im Filtrat Oxal- und Pectinsäure durch Calciumacetat, filtrirt, wäscht

aus, trocknet bei 100° und wägt. Vom Gewicht des Niederschlags ist das des in ihm enthaltenen Calciumoxalats abzuziehen. Die Differenz ist das Gewicht des Calciumpectats.

Der im Ammonoxalat unlösliche Rückstand von Pectose wird eine halbe Stunde mit alkoholischer (36proc.) Kaliumcarbonatlösung auf 80° C. erwärmt; die sich bildende Pectinsäure wird wie oben bestimmt.

Gummiartige Stoffe: Rübengummi, Schleimstoffe. Dieselben sind leicht zu erkennen und können sämmtlich durch Alkohol abgeschieden werden. Wir verweisen auf die ausführlichen Mittheilungen Scheibler's in der Zeitschrift des Vereins füs Rübenzuckerindustrie.

Mannit. Derselbe findet sich nur in Zuckerlösungen, welche die sogenannte schleimige Gährung durchgemacht haben. Scheibler isolirt denselben dadurch, dass er in Säften den Zucker durch Hefe vollständig zersetzt und die vergohrene Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Der Rückstand ist dann mit siedendem Alkohol aufzunehmen, welcher den Mannit löst und beim Erkalten wieder auskrystallisiren lässt. Der Mannit ist fast optisch unwirksam, löst sich in Schwefelsäure ohne Schwärzung — Unterschied von Rohrzucker — und bräunt eine concentrirte Natriumhydroxydlösung nicht — Unterschied von Invertzucker.

Invertzucker. Der Invertzucker kommt in Säften von unreifen und beschädigten Rüben vor; bei nicht sorgfältiger Arbeit findet er sich auch in den Fabriksäften.

Ob die in den Rüben vorkommende, die Fehling'sche Lösung reducirende Zuckerart wirklich Invertzucker ist, ist eine noch nicht vollkommen ausgemachte Thatsache; ebenso unentschieden ist es, ob im Rübensafte neben Invertzucker noch Dextrose oder Lävulose allein oder je eine der genannten Zuckerarten gesondert vorkommt. Man bezeichnet deshalb bis jetzt jede im Safte vorkommende, die Fehling'sche Lösung reducirende Zuckerart als Invertzucker, hauptsächlich deshalb, weil es an exacten Trennungsmethoden derselben zur Zeit noch fehlt.

Was den qualitativen Nachweis des Invertzuckers anlangt, so gilt hierüber das im Abschnitt „Traubenzucker" Gesagte, da er ebenfalls nur durch seine Reductionsfähigkeit gewissen Metalloxyden gegenüber nachzuweisen ist. Die quantitative Bestimmung bietet mannigfaltige Schwierigkeiten. Ist nur Invertzucker, keine Saccharose, vorhanden, so gilt das bei der Inversionsmethode (Seite 719) Mitgetheilte. Ist neben Invertzucker Saccharose vorhanden — Rübensäfte, Fabrikationssäfte —, so giebt es zur Zeit keine absolut genaue Methode, da die sämmtlichen auf der Reduction der Metalloxyde beruhenden Methoden dadurch beeinflusst werden, dass die Saccharose neben Invertzucker in alkalischer Lösung ebenfalls reducirende, und zwar je nach dem Mengenverhältniss beider Zuckerarten verschieden stark reducirende Eigenschaften besitzt. Absolut richtige Zahlen sind deshalb nicht zu erhalten; zu ausreichend genauen gelangt man auf folgendem Wege:

Rübensäfte und Fabrikationssäfte etc. sind mit Bleiessig zu klären, um etwaige ebenfalls reducirende Stoffe, wie organische Säuren, zu entfernen; der Bleiüberschuss ist durch vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonat zu fällen und durch Filtration zu entfernen. Man bereitet nun eine solche Lösung von der zu untersuchenden Substanz, dass dieselbe circa 0,5 Proc. Invertzucker enthält, und verfährt derartig, dass man eine immer gleiche Menge der Zuckerlösung zu einem bestimmten Volum der Fehling'schen Lösung zusetzt, zwei Minuten lang kocht und das Filtrat auf Kupfer prüft. Ist nun noch Kupfer vorhanden, so muss der Versuch mit weniger Kupferflüssigkeit wiederholt werden; man fährt so lange mit den Versuchen fort, bis das Filtrat kupferfrei ist. Bei sehr dunkel gefärbten Producten muss, nachdem man eine mehrfache Verdünnung derselben vorgenommen hat, ganz in derselben Weise verfahren werden.

Nachtrag. Nach Vollendung und während des Druckes vorstehenden Capitels sind Versuche von Behrend, Maercker und Morgen über die Bestimmung des Trockensubstanz- und Stärkegehaltes der Kartoffeln aus ihrem specifischen Gewicht zu Ende geführt worden. Mangels an Raum sind wir genöthigt auf eine weitere Erörterung der betreffenden Versuche zu verzichten und uns auf die Wiedergabe der beiden folgenden Tabellen zu beschränken, indem wir des Näheren auf Maercker's Handbuch der Spiritusfabrikation, 2. Aufl., verweisen (siehe auch Agricult. chem. Centralblatt 1880, S. 452).

Tabelle I.

Bestimmung des Procent-Trocken- und Stärkegehaltes der Kartoffeln aus dem specifischen Gewicht nach Behrend, Maercker und Morgen.

Specifisches Gewicht	Trockensubstanz Proc.	Stärkemehl Proc.	Specifisches Gewicht	Trockensubstanz Proc.	Stärkemehl Proc.
1,080	19,7	13,9	1,120	28,3	22,5
081	19,9	14,1	121	28,5	22,7
082	20,1	14,3	122	28,7	22,9
083	20,3	14,5	123	28,9	23,1
084	20,5	14,7	124	29,1	23,3
085	20,7	14,9	125	29,3	23,5
086	20,9	15,1	126	29,5	23,7
087	21,2	15,4	127	29,8	24,0
088	21,4	15,6	128	30,0	24,2
089	21,6	15,8	129	30,2	24,4
1,090	21,8	16,0	1,130	30,4	24,6
091	22,0	16,2	131	30,6	24,8
092	22,2	16,4	132	30,8	25,0
093	22,4	16,6	133	31,0	25,2
094	22,7	16,9	134	31,3	25,5
095	22,9	17,1	135	31,5	25,7
096	23,1	17,3	136	31,7	25,9
097	23,3	17,5	137	31,9	26,1
098	23,5	17,7	138	32,1	26,3
099	23,7	17,9	139	32,3	26,5
1,100	24,0	18,2	1,140	32,5	26,7
101	24,2	18,4	141	32,8	27,0
102	24,4	18,6	142	33,0	27,2
103	24,6	18,8	143	33,2	27,4
104	24,8	19,0	144	33,4	27,6
105	25,0	19,2	145	33,6	27,8
106	25,2	19,4	146	33,8	28,0
107	25,5	19,7	147	34,1	28,3
108	25,7	19,9	148	34,3	28,5
109	25,9	20,1	149	34,5	28,7
1,110	26,1	20,3	1,150	34,7	28,9
111	26,3	20,5	151	34,9	29,1
112	26,5	20,7	152	35,1	29,3
113	26,7	20,9	153	35,4	29,6
114	26,9	21,1	154	35,6	29,8
115	27,2	21,4	155	35,8	30,0
116	27,4	21,6	156	36,0	30,2
117	27,6	22,0	157	36,2	30,4
118	27,8	22,2	158	36,4	30,6
119	28,0		159	36,6	30,8

Tabelle II.

Vergleich der von Behrend, Maercker und Morgen gewonnenen Zahlen für den Trockensubstanz- und Stärkegehalt gegen Holdefleiss' Angaben.

Specif. Gew.	Trockensubstanz nach Behrend, Maercker u. Morgen Proc.	Trockensubstanz nach Holdefleiss Proc.	Differenz Proc.	Stärkemehl nach Behrend, Maercker u. Morgen Proc.	Stärkemehl nach Holdefleiss Proc.	Differenz Proc.
1,080	19,7	19,5	— 0,2	13,9	15,4	+ 1,5
082	20,1	19,8	— 0,3	14,3	15,6	+ 1,3
084	20,5	20,2	— 0,3	14,7	15,9	+ 1,2
086	20,9	20,5	— 0,4	15,1	16,2	+ 1,1
088	21,4	20,9	— 0,5	15,6	16,5	+ 0,9
1,090	21,8	21,3	— 0,5	16,0	16,9	+ 0,9
092	22,2	21,7	— 0,5	16,4	17,2	+ 0,8
094	22,7	22,2	— 0,5	16,9	17,6	+ 0,7
096	23,1	22,6	— 0,5	17,3	18,0	+ 0,7
098	23,5	23,0	— 0,5	17,7	18,4	+ 0,7
1,100	24,0	23,5	— 0,5	18,2	18,8	+ 0,6
102	24,4	23,9	— 0,5	18,6	19,2	+ 0,6
104	24,8	24,4	— 0,4	19,0	19,6	+ 0,6
106	25,2	24,9	— 0,3	19,4	20,0	+ 0,6
108	25,7	25,4	— 0,3	19,9	20,4	+ 0,5
1,110	26,1	25,8	— 0,3	20,3	20,9	+ 0,6
112	26,5	26,3	— 0,2	20,7	21,3	+ 0,6
114	26,9	26,8	— 0,1	21,1	21,7	+ 0,6
116	27,4	27,3	— 0,1	21,6	22,2	+ 0,6
118	27,8	27,8	± 0,0	22,0	22,6	+ 0,6
1,120	28,3	28,2	— 0,1	22,5	23,1	+ 0,6
122	28,7	28,7	± 0,0	22,9	23,5	+ 0,6
124	29,1	29,2	+ 0,1	23,3	23,9	+ 0,6
126	29,5	29,7	+ 0,2	23,7	24,3	+ 0,6
128	30,0	30,1	+ 0,1	24,2	24,8	+ 0,6
1,130	30,4	30,6	+ 0,2	24,6	25,2	+ 0,6
132	30,8	31,1	+ 0,3	25,0	25,6	+ 0,6
134	31,3	31,5	+ 0,2	25,5	26,0	+ 0,5
136	31,7	31,9	+ 0,2	25,9	26,4	+ 0,5
138	32,1	32,4	+ 0,3	26,3	26,7	+ 0,4
1,140	32,5	32,8	+ 0,3	26,7	27,1	+ 0,4
142	33,0	33,2	+ 0,2	27,2	27,4	+ 0,2
144	33,4	33,6	+ 0,2	27,6	27,8	+ 0,2
146	33,8	34,0	+ 0,2	28,0	28,1	+ 0,1
148	34,3	34,4	+ 0,1	28,5	28,4	— 0,1
1,150	34,7	34,7	± 0,0	28,9	28,7	— 0,2

XIV.

Bier.

Uebersicht. Von wohlgeleiteten Brauereien und Mälzereien, dann von den mit der Sorge für das öffentliche Wohl betrauten Behörden und Aufsichtsorganen können, theils zur Beaufsichtigung des Betriebes, theils zum Nachweis etwaiger Fälschung die Rohmaterialien und Producte der Bierfabrikation zur Untersuchung gelangen. Das Wasser, die Gerste und der Hopfen sind auf deren Tauglichkeit zur Mälzerei resp. Biererzeugung zu prüfen, desgleichen bedarf das zum Pichen der Bierfässer zu verwendende Pech sorgfältiger Prüfung. Unter den Erzeugnissen hat sich die Aufmerksamkeit zunächt auf das zum Maischen zu verwendende Malz, dann auf die Würze und das fertige Bier zu richten. Als Nebenerzeugnisse sind zu betrachten die Treber und die Hefe.

Für den Brautechniker ist das wichtigste Instrument, dessen sich auch der Zymoanalytiker zur Orientirung im technischen Betrieb mit Vortheil bedienen kann, das Saccharometer, ein Gewichtsprocentaräometer, dessen Scala angiebt, wie viel Gewichtstheile trocknen Extractes eine Würze oder ein Malzaufguss oder ein Bier enthält. — Balling hat gefunden, dass die Dichte einer Flüssigkeit nicht verschieden ist ob in derselben ein gewisses Quantum trocknen Rohrzuckers oder dasselbe Quantum trockner Würze oder Bierextract aufgelöst wurde. Diese Behauptung ist allerdings nicht ganz zutreffend. Balling construirte das Saccharometer für reine Rohrzuckerlösungen und dieses Balling'sche Saccharometer ist das in der Praxis am häufigsten angewendete. Nach demselben enthält eine Würze mit dem specifischen Gewichte von 1,0614 bei + 17,5° C. 15 Proc. Extract, d. h. in 100 Gewichtstheilen der Würze 15 Gewichtstheile Extracttrockensubstanz. Ausserdem ist noch gebräuchlich das Saccharometer von Kaiser, welches dem Balling'schen gleich sein soll, in Wirklichkeit aber sehr verschieden davon ist und eine ganz willkürliche Scala zu besitzen scheint. In England bedient man sich des Long'schen Saccharometers, dessen

Scala angiebt, um wie viel englische Pfunde ein Barrel[1]) Würze oder Bier mehr wiegt, als ein Barrel Wasser von 50° F. 11 Proc. nach Balling sind gleich 16 Pfund Long. (Steinheil's Saccharometer oder die optische Bierwage ist eine Art Polarisationsapparat zur Bieruntersuchung, sehr genial angelegt aber wenig verbreitet.)

Rohstoff. Die Rohmaterialien der Bierfabrikation sind: Wasser, Hopfen, Gerste (und Brauerpech).

Wasser. Im Allgemeinen ist ein für sonstige industrielle Zwecke und als Trinkwasser geeignetes Wasser auch zum Brauen brauchbar. Die Untersuchung eines Brauwassers erfordert keine besonderen Cautelen. (Siehe S. 1.)

In besonderen Fällen, wo es sich darum handelt, ob ein Wasser zur Mälzerei tauglich sein wird, sind Weichversuche mit kleinen Gerstenquantitäten angezeigt; man nehme aber nicht unter 400 bis 500 g Gerste. Es möge hier noch bemerkt werden, dass nach Ansicht Vieler ein Wasser, dessen bleibende Härte vornämlich aus Gyps (Calciumsulfat) besteht, für die Brauerei nicht schädlich ist, desgleicheu sind grössere Mengen von Kochsalz erfahrungsgemäss nicht immer zu verwerfen, Selbstverständlich wirken diese Salze in Gemengen, in welchen sie in Wässern aufgelöst sind, anders, als wenn sie im reinen Zustande gelöst wären, und es möchte immerhin bedenklich erscheinen, bei der Beurtheilung eines Brauwassers sich von den diesbezüglichen und in Hand- und Lehrbüchern der Bierbrauerei beschriebenen Versuchen leiten zu lassen. Die in England theilweise übliche Praxis des Zusatzes von Salzen oder Salzgemischen zu einem normalen Quell-, Bach- oder Pumpwasser, um es angeblich in ein normales Brauwasser überzuführen, muss nach unserem heutigen Wissen noch immer in die Kategorie der Experimente verwiesen werden und dürfen solche Versuche bei Abgabe von Gutachten nicht leiten.

Hopfen. *Allgemeines.* Nach dem Verfahren von Haberlandt[2]) werden 10 bis 20 g Hopfen über einem Siebe zerzupft und die einzelnen Theile: Hopfenmehl, Deckblätter, Früchte, Fruchtspindeln und Stiele, gewogen. Der feuchte Hopfen lässt sich auf diese Weise nicht untersuchen, weil das Lupulin das Sieb verschmiert, ausserdem ist es sehr schwer, durch Austrocknen den richtigen Grad von Trockenheit zu erreichen, bei welchem das Lupulin abstäubt, ohne dass die Deckschuppen pulvern. Mit einiger Sorgfalt werden jedoch nach diesem Verfahren ganz brauchbare Resultate erzielt. Ein Hopfen muss einen hohen Gehalt an Hopfenmehl (Lupulin) und verschwindend wenig Früchte zeigen, wenn derselbe als guter Brauhopfen qualificirt werden soll. Das Lupulin muss schön gelb, nicht braun und schmierig sein. Ist letzteres dennoch der Fall, so darf man auf zu lange Lagerzeit schliessen.

---

[1]) 1 Barrel = 36 Gallons = 163,44 l; 1 Pfund (Pound) = 453,59 g.

[2]) Wiener landwirthschaftl. Zeitung 1875, Nr. 48.

Gehaltsermittelung. Das Verfahren der Werthbestimmung eines Hopfens nach der Quantität des sich ergebenden Alkohol-[1]) oder Aetherextractes — beide in den gewöhnlichen Extractionsapparaten ausgeführt —, möchte wohl Berücksichtigung verdienen, wenn es auch bis jetzt trotz wiederholter Empfehlung nicht durchzuschlagen vermochte. Zetterlund[2]) bediente sich dieser Extractionsmethode zur Untersuchung schwedischer Hopfen.

Andere vorgeschlagene Methoden zur Untersuchung und Werthbestimmung des Hopfens, wie z. B. die Bestimmung des Gerbstoffgehaltes im Wasserextract, haben bis jetzt höchst widersprechende Resultate ergeben, so dass deren Anwendung wenig empfohlen werden kann. Hinsichtlich der Gerbstoffbestimmungen möchten wir noch darauf aufmerksam machen, dass die Gerbsäuren des Hopfens sich gegen die bekannten Reagentien für Gerbsäure ganz anders verhalten und daher die vielen Methoden der Gerbstoffbestimmung (von Löwenthal, Neubauer, Wagner u. s. w.) bisher keine exacten Resultate in ihrer Anwendung auf Hopfenauszüge ergeben haben[3]).

Prüfung auf Schwefelung. Zur Entscheidung der Frage, ob ein Hopfen geschwefelt ist, wird eine geringe Menge mit Wasser digerirt, die abgezogene und filtrirte Flüssigkeit in einem Kölbchen mit chemisch reinem Zink und Salzsäure (nur so viel, dass eine ganz schwache Gasentwickelung stattfindet) versetzt und in den Hals des Kölbchens ein befeuchteter Bleipapierstreifen eingeklemmt. Wird das Bleipapier bräunlich bis schwarz, so war der Hopfen geschwefelt. Eine Parallelprobe, in welcher das Hopfenwasser durch reines Wasser ersetzt ist, darf nicht versäumt werden. — Etwas weniger empfindlich ist die Reaction mit Nitroprussidnatrium. Man leitet das wie oben entwickelte Gas in Kalilauge und fügt dieser dann einige Tropfen einer Auflösung von Nitroprussidnatrium zu, welche eine Rothfärbung hervorbringt, wenn der Hopfen geschwefelt war. — Statt Zink und Salzsäure wurde auch die Anwendung von Natriumamalgam[4]) vorgegeschlagen, welches aber die Erkennung geringer Mengen Schwefeldioxyd nicht gestattet, weil die dadurch hervorgebrachte Wasserstoffgasentwickelung zu vehement verläuft.

Jeder Hopfen giebt nach längerem Stehen des wässerigen Auszuges in Berührung mit Wasserstoff im status nascens Schwefelwasserstoffgas ab, was demnach leicht zu Täuschungen führen kann. Geschwefelter Hopfen lässt aber schon nach wenigen Minuten (10 bis 20 Min.) Schwefelwasserstoff erkennen. Bleibt die Reaction länger als eine halbe Stunde aus, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass kein Schwefeldioxyd vorhanden war.

---

[1]) Dr. Eduard Weiss, Der Hopfen, 1878, S. 122. — [2]) Zetterlund, Untersuchung verschiedener in Schweden cultivirter Hopfen der Ernte 1879, Allgemeine Hopfenzeitung XX, 610 bis 617. — [3]) A. Ott, Beiträge zur Untersuchung des Hopfens, Zeitschr. f. d. ges. Brauw. III, Jahrg. 1880, S. 201. — [4]) Griessmayer, Dingler's polyt. Journ. 207.

Gerste. *Uebersicht.* Bevor von der näheren Untersuchung der Gerste gesprochen wird, ist es nöthig darauf hinzuweisen, dass eine Untersuchung nur dann Werth hat, wenn sie sich auf eine Durchschnittsprobe einer Gerstensorte erstreckt. In der Regel wird aber keine Durchschnittsprobe, sondern eine Hand voll Gerste aus irgend einem Sacke oder von irgend einer Stelle des Gerstenhaufens weggenommen und zur Prüfung verwendet; das ist verwerflich und führt leicht irre, weil der Gerstenhaufen ungleich sein kann, ja in der Regel ungleich ist. Die Gerste muss zur Probenahme durch öfteres Um- und Aufschaufeln erst sorgfältig gemischt werden, dann nimmt man an zehn oder mehr verschiedenen Stellen ein gleiches kleines Volum, diese kleinen Partien werden in einem Gefässe vereinigt und gemischt. Von dieser Mischung nehme man die Probe zur Untersuchung.

Die Untersuchung der Gerste erstreckt sich für Zwecke der Brauerei häufig nur auf Ermittlung der „Schwere", des Wassergehaltes, der Keimfähigkeit, der stickstoffhaltigen Bestandtheile, des Stärkemehls und der Phosphorsäure bezw. Asche; ausserdem können noch zu ermitteln sein die in Alkohol löslichen stickstoffhaltigen Bestandtheile oder auch überhaupt der Alkoholextract und das Fett.

Die Schwere der Gerste. Diese kann auf zweierlei Weise bestimmt werden: a) durch das Volum- oder Hohlmaassgewicht, b) durch die Dichte (specif. Gewicht). Ersteres geschieht mittelst gewöhnlicher oder auch besonders construirter Getreidewagen. Diese sind automatisch, d. h. so eingerichtet, dass sich durch einen Federdruck ein bestimmtes Volum Gerste aus einem Gefäss auf die Wage oder ein zum Wägen geeignetes Reservoir von genau $^1/_4$ oder $^1/_2$ l etc. entleert. Dadurch wird gleichmässiges Einfüllen erzielt, was beim gewöhnlichen Einschütten in das Messgefäss nicht erreicht wird. Aus dem Gewicht des kleinen Volums berechnet sich das Hectolitergewicht der Gerste.

Die genaue Bestimmung der Dichte, welche übrigens für die Qualitätsbeurtheilung der Körner bezüglich ihres Gehaltes an werthbildenden Stoffen nicht benutzt werden kann, ist nur mit Hülfe des schwierig zu handhabenden Volumenometers möglich. Annähernd kann das specifische Gewicht jedoch ermittelt werden, indem man die Körner in Petroleum bringt und das Gewicht des durch dieselben verdrängten Petroleums bestimmt. Ein Fläschchen vom Gewicht g, 50 g Wasser fassend, wird mit Petroleum gefüllt gewogen. Das Gesammtgewicht sei G. Hierauf bringt man in das zum Theil mit Petroleum gefüllte Fläschchen eine gewogene Menge (M) Gerste, schüttelt zur Entfernung der Luftblasen, füllt mit Petroleum wieder bis zur Marke und wägt. Das jetzige Gesammtgewicht sei P. Das specifische Gewicht (S) der Gerste ergiebt sich alsdann aus der Formel:

$$S = \frac{0{,}02\,M\,(G - g)}{M - (P - G)}.$$

Märker[1]) schlägt folgende Werthbestimmung der Gerste für Mälzungszwecke vor. Es soll die Sortirung in fünf Kategorien nach dem specifischen Gewicht in Salzlösungen von verschiedener Concentration vorgenommen werden. Eine bestimmte Gerstenmenge wäre erst in die concentrirteste, die nicht untersinkenden Körner wären in die nächste verdünntere u. s. w. zu bringen. Die einzelnen Kategorien sind: 1) sehr schwere Gerste mit 1,3 specif. Gewicht und darüber; 2) gute Gerste 1,2 bis 1,3 specif. Gewicht; 3) Mittelgerste 1,15 bis 1,20 specif. Gewicht; 4) leichte Gerste 1,05 bis 1,15 specif. Gewicht; 5) taube Körner unter 1,05 specif. Gewicht.

Wassergehalt. Die Kenntniss dieses ist beim Einkauf einer Gerste nach Gewicht besonders wichtig. Der Wassergehalt erweist sich beim Lagern in geschlossenen Räumen (Silos) von tiefergehendem Einfluss, weil bei höherem Wassergehalt (über 10 bis 12 Proc.) chemische und physiologische Veränderungen im Gerstenkorn — im fortschreitenden Zusammenhange mit der Dauer der Lagerung — vor sich gehen, deren Auftreten den Rohstoff zur Erzeugung guten Braumalzes unbrauchbar macht (Dumpfigwerden, Auswachsen etc.). Die Wasserbestimmung geschieht wie unten beim „Malz".

Keimfähigkeit. Diese lässt sich mit Nobbe's Keimapparat, den die Zeichnung, Figur 149, versinnlicht, ohne weitere Instruction

Fig. 149.

ermitteln. Recht genau sind die Keimbestimmungen mit kleinen Quantitäten niemals und der vorsichtige Zymotechniker pflegt daher grössere Quantitäten, als sie in den Keimzellen untergebracht werden können, der Keimung zu überlassen. Man kann die Gerste vorerst etwas weichen und dann auf befeuchtetem Löschpapier ausgebreitet unter einer Glocke in einem gleichmässig aber nicht zu warmen Raum aufstellen. Reischauer bedient sich einer sehr guten Methode. Er wägt 50 g Gerste ab, bringt sie auf den Boden einer Flasche von circa 1 l Raumgehalt mit 25 ccm Wasser zusammen. Dabei wird das Wasser bald von der

[1]) Handbuch der Spiritusfabrikation 1877, S. 109.

Gerste aufgesogen, indem dieselbe in den Zustand des Geweichtseins übergeht. Die Proben werden dann unter zeitweiligem Erneuern des Wassers auf der Wage und mässigem Wenden sich selbst überlassen bis die Keimung erfolgt ist.

Gerade die Bestimmung der Keimfähigkeit ist sehr werthvoll für die Mälzerei, weil schlecht keimende Gerste selten ein brauchbares Malz giebt. Man vergesse aber nicht, dass die Keimfähigkeit ein und derselben Gerste sich beim Lagern ändert und eine frisch schlecht keimende Gerste oft später sehr gut keimt, d. h. wenig ungekeimte Körner hinterlässt. Ueber die Ursachen dieser Erscheinung finden sich in der Fachliteratur mannigfache Andeutungen.

Die stickstoffhaltigen Bestandtheile. Diese werden durch Verbrennen nach der Will-Varrentrapp'schen Methode bestimmt, wozu 2 bis 3 g unverletzte Gerstenkörner abgewogen, etwas getrocknet und dann mit dem Natronkalke feinst zerrieben werden. Es ist darauf zu achten, dass die Gerstenhülsentheile ungeheuer leicht aus der Reibschale springen. Bei Probenahme berücksichtige man die verschiedene Grösse der Gerstenkörner und suche eine wirkliche Durchschnittsprobe zu erhalten, indem man bedenke, dass die grösseren Körner ärmer an stickstoffhaltigen Bestandtheilen sind, als die kleinen.

Den gefundenen Stickstoffwerth pflegt man, obwohl derselbe nicht ausschliesslich von Eiweisskörpern herrührt, durch Multiplication mit 6,25 in Proteïnstoffe umzurechnen und als solche anzuführen.

Fig. 150.

Stärkegehalt. Diesen findet man nach der Verzuckerung aus der gewonnenen Menge Dextrose (Stärkezucker) durch Rechnung. Hierzu empfiehlt sich die Methode von M. Märcker[1]), welcher die Auflösung der Stärke unter erhöhtem Druck im „Druckfläschchen" ausführt. Circa 2 g Gerste werden mit Wasser gut zerrieben, dann in das durch nebenstehende Zeichnung (Fig. 150) anschaulich gemachte Druckfläschchen eingespült und mit Wasser (bis zu 40 ccm) versezt. Das Druckfläschchen wird alsdann verschlossen und im Oelbade 3 Stunden auf 130 bis 140° C. erhitzt. Hierauf lässt man bis ca. 90° erkalten, filtrirt rasch und wäscht das Ungelöste heiss aus. Im Filtrat wird die Stärke durch Kochen mit

[1]) Die landwirthschaftlichen Versuchsstationen Bd. XXV, S. 112 u. f.

Salzsäure, wovon man 15 ccm verwendet, in Zucker übergeführt und der Zucker in der neutralisirten Flüssigkeit bestimmt.

Griessmayer schlägt eine für praktische Zwecke wohl ausreichende, aber auch nicht viel einfachere Methode vor [1]). Die Gerste wird mit Wasser gekocht, nach dem Aufquellen so fein als möglich zerrieben, worauf man durch Kochen mit Salzsäure die Verzuckerung herbeiführt.

Die früher angewendete Verzuckerung im Druckfläschchen oder in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit Schwefelsäure bei 110° 6 Stunden lang hat sich als unbrauchbar erwiesen. — Die Stärkebestimmung durch Wägung der auf Sieben ausgewaschenen und dann getrockneten Stärke giebt nicht einmal annähernde Werthe. (Gerste kann zwischen 60 bis 70 Proc. Stärkemehl in der Trockensubstanz enthalten.)

Die Asche. Diese bestimmt man durch vorsichtiges Verkohlen und recht langsames Einäschern von 1 bis 2 g Gerstenschrot im Platinschälchen, welches in einer kleinen Thoncapelle steht.

Zur Phosphorsäurebestimmung kann diese Asche aber nicht verwendet werden. Man bereitet zu letzterem Zwecke die Asche nach Strecker [2]) mit Aetzbaryt (Bariumnitrat [3]) bewährt sich nicht so gut) und verfährt im Uebrigen wie bei sonstigen Ascheanalysen, auf die wir auch bezüglich der übrigen Aschenbestandtheile verweisen. (Gerste kann 0,5 bis 1,3 Proc. Phosphorsäure in der Trockensubstanz enthalten.)

Das Fett. Dieses ist sehr schwer aus der Gerste herauszubekommen und zur Wägung zu bringen, daher die Fettbestimmungen sehr abweichende Resultate geben können. Die Extraction der feinstgepulverten Gerste geschieht am besten im Extractionsapparate von Szombathy [4]).

Alkoholextract. Der Gehalt an solchen stickstoffhaltigen Extractivstoffen, welche sich in 70 proc. Weingeist lösen, wie überhaupt an in solchem Weingeist löslichen Bestandtheilen lässt sich mit Hülfe eines Apparates von Märcker [5]) recht leicht und einfach bestimmen. Derselbe besteht aus einer einfachen Spritzflasche, deren Ablaufrohr (langer Schenkel) unten etwas aufgeblasen und mit Baumwolle oder Asbest überbunden ist; nach dem Auskochen der zu extrahirenden Substanz im Kolben mit Alkohol wird die Flüssigkeit durch Einblasen am kürzeren Schenkel aus dem Kolben entfernt und durch Saugen an demselben Schenkel, während das Ablaufrohr in Alkohol getaucht wird, wieder frisches Extractionsmittel in den Kolben befördert.

Brauerpech, d. h. das zubereitete Harz von Kiefern, Fichten und Tannen, womit die Fässer innen ausgekleidet werden. Ein gutes Pech darf weder zu spröde sein, noch zu leicht weich werden und soll mög-

---

[1]) Der Bierbrauer 1880, S. 390. — [2]) Ann. Ch. Pharm. 73, S. 339; 74, S. 366. — [3]) Way und Ogstone, Journ. of the Roy. Agricult. Soc. of England 8, part 1; Jahresber. d. Chem. 1849, S. 600. — [4]) Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie 19, S. 365. — [5]) Märcker, Handbuch der Spiritusfabr. 1877, S. 112.

lichst wenig Geruch und Geschmack besitzen. Beim Schmelzen soll es durchsichtig klar werden, nicht spritzen und beim Verbrennen nur einen schwachen Harzgeruch entwickeln. In Alkohol soll es vollständig löslich sein; bleibt ein Rückstand, so analysirt man denselben und bestimmt dessen Gewicht. — Der Schmelzpunkt eines guten Brauerpeches soll zwischen 44 bis 56° C. liegen; er wird am einfachsten in der Weise bestimmt, dass man ein paar scharfkantige Pechstücke auf Quecksilber in einem Bechergläschen mit Thermometer legt und dieses in erwärmtes Wasser taucht, während man das Pech im Auge behält. Sobald die Kanten zu schmelzen anfangen und das Pech zusammensinkt, liest man am Thermometer ab. — Um zu erkennen, ob ein gegebenes Pech nicht etwa im Bier lösliche und dem letzteren üblen Geschmack verleihende Bestandtheile abgiebt, behandelt man je 50 g gepulvertes Pech mit dem mehrfachen Volum a) destillirten Wassers, b) eines vierprocentigen Weingeistes. Die wässerige Lösung darf nach dem vorsichtigen Abdampfen nur einen rein harzigen wenig bitter schmeckenden Rückstand geben, der beim Verbrennen höchstens schwachen Harzgeruch giebt. Die alkoholische Lösung soll Lackmus nicht röthen, nicht kratzend und herbe, sondern nur schwach und aromatisch schmecken, nur sehr schwach riechen, ganz besonders aber durch eine Lösung von Bleiessig (basischem Bleiacetat) gar nicht oder nur sehr schwach weiss gefällt werden. Von gutem Pech soll sich nur wenig in vierprocentigem Alkohol lösen (nach Merz 0,0019), während sich von schlechtem viel auflöst (nach Merz 0,0049 bis 0,0083).

Die meisten Peche kommen jetzt mit Paraffin, Harzölen, Fetten etc. gemischt in den Handel und ist es Aufgabe des Analytikers, durch Vergleichung mit reinem Pech, das man sich ja verschaffen kann, die Unterschiede von demselben festzustellen.

Betrieb. Malz bezw. Würze. *Wassergehalt.* Derselbe wird gefunden, indem man eine gewogene Menge (m) Malzschrot in einer Trockenente[1]) im Oelbad bei 105 bis 110° C. ca. 24 Stunden lang erhitzt unter Durchleiten trockner Luft. Alsdann wird gewogen, noch 2 Stunden im Luftstrome erhitzt, wieder gewogen u. s. w. bis zur Gewichtsconstanz. An Stelle der Trockenenten kann man sich auch der Uhrschälchen bedienen, auf denen man das Malzschrot im Trockenkasten bei einer 110° nicht übersteigenden Temperatur austrocknet. Beträgt der Gewichtsverlust ξ, so ist der Wassergehalt (h) in 100 Gewichtstheilen Malz:

$$h = \frac{100\ \xi}{m},$$

und die Trockensubstanz (r)

$$r = 100 - \frac{100\ \xi}{m} = \frac{100\ (m - \xi)}{m}.$$

[1]) Liebig'sche Trockenröhre (Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl. S. 58).

Extractausbeute. Diese wird in folgender Weise gefunden: 8 bis 10 g genau gewogenes Malzschrot werden mit 40 ccm Wasser bei 70° C. gemaischt, bis eine Probe mit Jod nicht mehr reagirt, dann werden auf einem bei 110° getrockneten gewogenen Filter die Treber gesammelt und mit Wasser von 70° so lange ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrates auf dem Uhrschälchen nach dem Verdampfen des Wassers keinen Rückstand mehr lässt. Das Gewicht der bei 110° C. getrockneten Treber + des im Malze vorhandenen Wassers (mit Ausnahme des durch den Uebergang der Stärke in Maltose gebundenen Wassers) vom Gewichte des Malzes abgezogen, giebt die Extractausbeute des Malzes.

Die Jodlösung bereitet man sich durch Auflösen von 0,5 g Jod und 1 g Kaliumjodid in 200 ccm Wasser.

W. Schultze[1]) prüft auf Stärke folgendermaassen: 25 Tropfen Maische (nicht filtrirte Würze) werden rasch auf den Rand eines etwas geneigt gehaltenen Porcellanschälchens abgesetzt, dessen Aussenseite man in Eiswasser taucht. Hierauf lässt man zu der erkalteten Maische unter Umrühren mit einem dünnen Glasstäbchen Jodlösung zutropfen. Die ersten Tropfen der Jodlösung verschwinden in der Maische, ohne dieselbe zu färben. Auf Zusatz einiger weiterer Tropfen Jodlösung tritt schwache Rothfärbung ein. Auf Zusatz von noch mehr Jod endlich färbt sich die Maische entweder, wenn viel Stärke vorhanden, stark blau, oder wenn nur wenig Stärke zugegen, schmutzig schwarzbraun. Färbt die Maische sich schmutzig schwarzbraun, so lässt man das immer noch in geneigter Lage befindliche Porcellanschälchen einige Augenblicke ruhen, damit die Jodstärke zu Boden gehe. Hierauf dreht man die geneigte Porcellanschale ganz wenig um ihre Achse, so dass die Maische ihren Platz verlassen muss; auf diesem Platze nun wird die Jodstärke, wenn ihre Menge nicht gar zu gering ist, sofort sichtbar. Ist die Menge aber sehr gering, so muss man die auf der Porcellanoberfläche zerstreut liegenden Jodstärkepartikelchen durch sanftes Hin- und Herlaufenlassen der kleinen Maischportion zusammenzuschieben suchen.

Die Stärkepartikelchen bilden dann, zusammengeschoben, eine zarte blaue Linie. Sollte endlich die vorhandene Jodstärkemenge selbst zur Linienbildung zu gering sein, so lässt man die Maische in das Maischgefäss zurückfliessen und spritzt hierauf alles in der Porcellanschale Zurückgebliebene mit einigen Tropfen Wasser zusammen: hierbei kommen die kleinsten Jodstärkemengen in dem Waschwasser als dunkle Punkte auf dem weissen Untergrunde zum Vorschein. Ist keine Stärke mehr in der Maische vorhanden, so tritt auf Zusatz von Jodlösung anfangs gar keine, dann aber sofort Braunfärbung ein. Rothfärbung kommt in diesem Falle nie vor.

Bei allem Reagiren auf Stärke in der Maische muss stets ein kleiner Ueberschuss von Jodlösung gegeben werden.

---

[1]) Zeitschr. für das gesammte Brauw. Bd. I, 1878, S. 455.

Bei Feststellung der Wassermenge, welche die Stärke beim Uebergang in Maltose bedarf, hat man zu beachten, dass: $2\,C_{18}H_{30}O_{15} + 3\,H_2O = 3\,C_{12}H_{22}O_{11}$ — 972 Stärke + 54 Wasser = 1026 Maltose geben, ferner dass die im Malz vor dem Maischen enthaltene Maltose abzuziehen ist.

Der Maischversuch zur Ermittelung der Extractausbeute kann auch mit einem etwas grösserem Quantum Malz ausgeführt werden, um nachträglich die resultirende Würze zu untersuchen. Eine Treberbestimmung ist dann nicht möglich, weil grössere Quantitäten Treber nicht ausgewaschen werden können. Man verfährt also: 50 g Malzschrot[1]) werden in einem tarirten Becher (von 500 ccm) mit 200 oder 300 ccm Wasser angerührt, der Becher wird in ein Wasser- oder Oelbad gestellt und allmählich bis 70° C. erwärmt.

Der in der Zeichnung (Fig. 151) vorgeführte Maischapparat von Reischauer leistet ganz gute Dienste. *A* ist ein kupfernes Oelbad, in welchem der Becher *B* steht. In diesen Becher stellt man das Becherglas mit der Maische und füllt den Zwischenraum zwischen Glas- und Metallwand mit Wasser aus. Der Thermoregulator *C* und Thermometer *D* stecken in Oel oder Paraffin, ersterer ist mit dem Brenner verbunden. Die Einrichtung des Thermoregulators ist ganz einfach: Bei *a* strömt das Gas in die weite Röhre von *C* ein und durch die darin steckende enge Röhre bei *b* zum Brenner *E*. In dem Maasse, als das Oelbad heiss wird, steigt das Quecksilber aus dem Behälter von *d* in die weite angeblasene Röhre und sperrt schliesslich die Ableitungsröhre *b* unten ab. In diesem Moment würde die Flamme auslöschen, was aber durch eine kleine Oeffnung in der engen Röhre bei *c* verhindert wird, durch die ganz wenig Gas immer zum Austritt gelangt. Reicht die geringe Menge Gas nicht hin, um die Temperatur zu erhalten, so sinkt das Quecksilber, die Flamme wird wieder grösser u. s. w.[2]).

Um die Temperatur der Maische genau zu erfahren, bedient man sich als Rührstab eines corrigirten Thermometers. Die Temperatur von 70° C. wird in dieser Maische so lange erhalten, bis wiederholte Jodprobe in oben angegebener Weise keine Stärkereaction mehr zeigt. Um Verluste zu vermeiden, kann man die herausgenommenen Proben wieder zurückspülen. Es wird nun rasch die ganze Maische abgekühlt, auf der Wage genau auf das Gewicht von 400 g gebracht und nach dem vollständigen Durchmischen auf ein geräumiges, trocknes Filter gegeben.

---

[1]) Die Gewohnheit mancher Analytiker, ein grösseres Quantum Körner zur Untersuchung vorerst zu schroten und von dem Schrot die Proben abzuwägen, ist verwerflich, weil eine Schichtung des feineren Mehles von den leichteren Theilen des Schrotes stattfindet und die Probe einmal mehr Hülsentheile, ein anderesmal mehr Mehltheile, niemals aber im Verhältniss der ganzen Körner beide Theile enthalten wird. — [2]) Den ganzen Maischapparat, wie alle zymotechnischen Apparate liefert in stets präciser Ausführung die Firma Fichtner und Kollmann, Mechaniker Hofstatt 3 in München.

Zur Extractausbeuteberechnung wird nun zunächst vom Filtrat das specifische Gewicht bei + 15° C. genommen; es ergiebt sich aus der Tabelle von Schultze[1]) alsdann der Extractprocentgehalt dieser Würze. Bezeichnet p die Extractausbeute des lufttrocknen Malzes in Pro-

Fig. 151.

[1]) Siehe Anhang.

centen, e die Extractprocente der Würze, m das Gewicht des zur Wasserbestimmung verwendeten Malzes, ξ den Wassergehalt des Malzes (corrigirt durch Wasser aus der präexistirenden Maltose[1]) und H das beim Maischen zugesetzte Wasser (aus dem Gewicht der Gesammtmaische sich ergebend, corrigirt durch das von der Maltose beim Uebergang aus Stärke aufgenommene Wasser), so ist:

$$p = \frac{e}{100 - e}\left(\frac{100\ \xi}{m} + 2\ H\right).$$

Der Extractgehalt p_1 der Malztrockensubstanz ist alsdann: $p_1 = \frac{100\ p}{r}$, wobei r die Malztrockensubstanz bezeichnet.

Man pflegt noch häufig den Extractgehalt nach Balling anzugeben, obwohl die Balling'sche Tabelle sich für exacte Versuche als unbrauchbar erwiesen hat. Die specifischen Gewichte zur Benutzung der Balling'schen Tabelle müssen bei + 17,5° C. (14° R.) genommen werden.

Die Maische wird häufig nach erfolgter Auflösung noch zum Sieden erhitzt, um die Diastase (welche die Inversion der Stärke bewirkt) zu zerstören. Für Zwecke der Praxis kann es um die Brechung der Würze zu beobachten sogar nothwendig sein, eine längere Kochung eventuell unter Ersatz des verdampfenden Wassers zu bewerkstelligen. Für die Zusammensetzung des Extractes in der gewonnenen Würze, sowie für die Extractausbeute (den Extractgehalt derselben) ist es nicht gleichgültig, ob die Maische gekocht oder ungekocht blieb; auch ist nicht zu vergessen, dass die eigentliche Zuckerbildung abhängig ist von der Maischtemperatur und Maischdauer innerhalb der der Verzuckerung günstigen Temperaturgrade[2]) und bei zwei Maischen eines und desselben Malzes ein verschieden langes Verweilen bei den Intervallen von 40° C. bis 65° C. ganz bedeutende Differenzen im Ergebniss der Versuche zur Folge hat. Nur dann, wenn man immer Zeiten und Temperaturen mit peinlichster Genauigkeit einhält, sind gleiche Resultate für ein und dasselbe Malz und vergleichbare Resultate aus verschiedenen Malzen zu erwarten. Es dürfte sich demnach auch als zweckmässig erweisen, bei Angabe der Ergebnisse eines Maischversuches über die Maischzeit und Maischtemperatur zu referiren. Die Laboratoriumsausbeuten nach obigem Verfahren stimmen niemals mit denjenigen, welche aus dem gleichen Malze im Brauereibetriebe erzielt werden, überein; im günstigsten Falle gewinnt man in der Praxis 6 Proc. weniger.

In der aus dem Maischversuch resultirenden Würze sind folgende Bestandtheile gewichtsanalytisch zu bestimmen: Maltose, Dextrin, die stickstoffhaltigen Bestandtheile, welche man zusammen

---

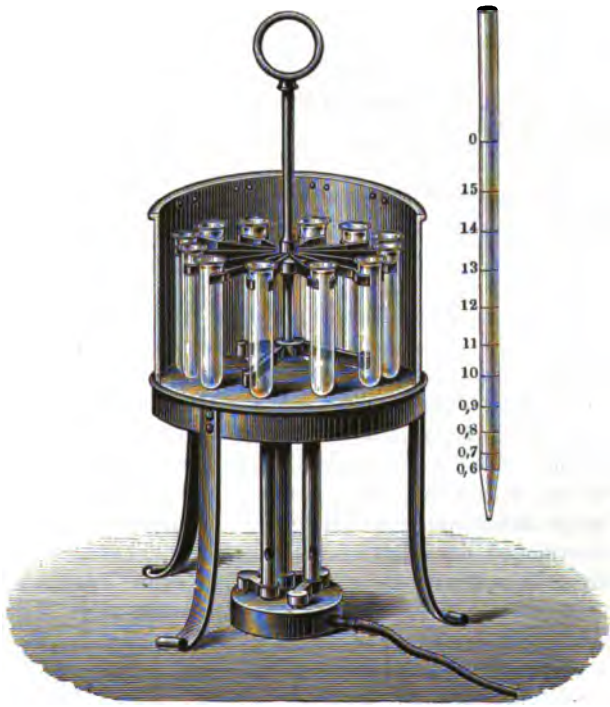
[1]) Dieselbe wird durch Extraction des Malzes mit Alkohol aus demselben entfernt und mit Fehling'scher Lösung wie unten bestimmt.

[2]) Diesbezügliche Versuche von Schultze siehe Zeitschr. f. d. ges. Brauw. II, 1879, S. 565.

als Proteïnstoffe zu bezeichnen pflegt, Säuregehalt, die Aschenbestandtheile, unter diesen hervorragend die Phosphorsäure; ausserdem wird noch häufig der Farbegrad und die Vollmundigkeit (Viscosität) der Würze festgestellt.

Bestimmung der Maltose. Der im Malzauszug enthaltene Zucker (Maltose) kann einfach und mit für technische Zwecke genügender Genauigkeit mittelst Fehling'scher Lösung (alkalischer Kupferlösung) in der in allen analytischen Handbüchern [1]) auseinandergesetzten Weise ermittelt werden. Es wird hierbei zu einer constanten Menge alkalischer Kupferlösung die genügend verdünnte Zuckerflüssigkeit (hier Würze) bis zur vollständigen Reduction des Kupfers aus der Bürette zufliessen gelassen. Da 100 ccm Fehling'scher Lösung, wie man annimmt, von

Fig. 152.



0,075 g Maltose reducirt werden, so ist $Mt = \frac{7{,}5\,n}{v\,S_e}$, wobei Mt die Maltose in 100 g Würze, n die Zahl für die Verdünnung, v die zugesetzte Anzahl Cubikcentimeter verdünnter Würze bezeichnet.

Sehr empfehlenswerth ist die von Reischauer [2]) empfohlene

[1]) Fresenius, Quantitative Analyse, 1866, S. 831.
[2]) Der Bayerische Bierbrauer 1876, XI. Bd., S. 284.

Modification der Zuckerbestimmung wegen ihrer Einfachheit. Der dazu dienende, auf voriger Seite abgebildete Apparat (Fig. 152) besteht aus einem sternartigen Stativ mit 12 Klemmen für ebensoviele Probirröhrchen, einem geräumigen Wasserbad und einer für proportional zu- resp. abnehmende Mengen Flüssigkeit getheilten Pipette. Man beschickt aus der Pipette die Röhrchen mit 1,5 resp. 1,4 etc. Fehling'scher Lösung und giebt zu jeder Röhre 5 ccm genügend verdünnter Würze (1:40, wenn 50 g Malz zu 400 g Maische verdünnt wurden), mischt durch vorsichtiges Drehen des Sternes und stellt dann den Stern in das kochende Wasser. Es wird nun ein Theil der Röhren nach der Reaction roth, ein anderer dagegen blau erscheinen. An der Grenze zwischen beiden ist die Röhre, welche weder zu viel Maltose noch unzersetzte Kupferlösung enthält. Zur Sicherheit filtrirt man den Inhalt rasch ab und macht die Gegenprobe mit reiner Dextroselösung oder Ferrocyankalium oder andererseits mit einem Tropfen Kupferlösung. Wären k die Cubikcentimeter zersetzter Kupferlösung, S_e das specifische Gewicht der nicht verdünnten Würze, w das Volum der zur Zersetzung nöthigen verdünnten Würze, n der Verdünnungsfactor, so ist $Mt = \frac{0{,}75 \,.\, k \,.\, n}{w \,.\, S_e}$. Ist die Menge des Extractes (e) und der Maltose (Mt) in 100 Gewichtstheilen Würze bekannt, dann berechnet sich das Verhältniss von Zucker (Maltose) zu Nichtzucker (den übrigen Bestandtheilen vom Malzextract) nach der Formel Mt: $(e - Mt) = 1 : \left(\frac{e}{Mt} - 1\right)$.

Soxhlet[1]) hat durch Versuche festgestellt, dass die Maltose auf titrimetrischem Wege nicht genau bestimmt werden kann, weil die Concentration der angewandten Kupfer- und Zuckerlösung das Reductionsvermögen der Maltose beeinflusst. Während das Reductionsvermögen von Trauben- und Invertzucker und von Lactose für verdünnte Kupferlösungen kleiner ist als für concentrirtere, nimmt die Reductionskraft der Maltose zu, sobald dieselbe auf verdünntere Kupferlösungen wirkt. Ueberschüssige unverdünnte Fehling'sche Lösung steigert dagegen das Reductionsvermögen der Maltose nicht. Diese Thatsache bietet eine bequeme Grundlage für die gewichtsanalytische Bestimmung der Maltose. Man braucht nur die annähernd einprocentige Maltoselösung (Würze) kalt mit überschüssiger (mehr als reducirt werden kann) unverdünnter Fehling'scher Lösung zu vermischen und 4 Minuten im Sieden zu erhalten. Das Kupferoxydul wird in einem kleinen Asbestfilter gesammelt. Die Asbestfilter macht man sich leicht selbst aus schwer schmelzbaren, dünnwandigen Glasröhren, von 12 mm lichter Weite. Ein etwa 10 cm langes Stück wird am unteren Ende verdickt zu einer engen Ablaufröhre ausgezogen, so dass sich ein Trichter mit parallel laufenden Wänden ergiebt. In den Trichter stopft man langfaserigen Asbest in einer etwa 2 bis 3 cm hohen Schicht mässig fest ein

[1]) Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. N. F. XXI, 227.

und wäscht das Filter so lange mit heissem Wasser aus, als noch Asbestfäserchen ablaufen, dann spült man mit Alkohol und hierauf mit Aether ab, trocknet und wägt das Filter. Das Filtriren durch diese Filter mittelst schwachem Aspirator geht sehr leicht von statten. Das Kupferoxydul wird mit heissem Wasser ausgewaschen, in der Röhre getrocknet und durch Glühen im Wasserstoffstrom reducirt. 100 wasserfreie Maltose entsprechen 113 Kupfer.

Für exacte Versuche wird man sich nur der gewichtsanalytischen Methode der Zuckerbestimmung bedienen.

Bestimmung des Dextrins. Diese geschieht in der Art, dass man das Dextrin zunächst nebst der Maltose durch Erhitzen der zu einer circa fünfprocentigen Extractlösung verdünnten Würze mit vierfach normaler Schwefelsäure (160 g SO_3 im Liter) — pro 10 ccm solcher Würze 1,5 ccm Schwefelsäure — in zugeschmolzener Röhre oder im Druckfläschchen (S. 820) durch sechsstündiges Erwärmen bei 110° C. in Dextrose überführt, die Menge der letzteren — nach dem Verdünnen und Neutralisiren der Schwefelsäure — bestimmt und davon die aus der Maltose entstandene Dextrose abzieht, wobei nur zu beachten ist, dass 19 Gewichtstheile Maltose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) durch Aufnahme von Wasser 20 Gewichtstheile Dextrose ($C_6H_{12}O_6$) liefern. Aus dem Rest, der aus Dextrin entstandenen Dextrose, erhält man durch Multiplication mit $^9/_{10}$ das Dextrin, da 9 Gewichtstheile Dextrin ($C_6H_{10}O_5$) 10 Gewichtstheile Dextrose liefern.

Nach der optischen Methode lässt sich das Dextrin gleichfalls sehr leicht und in verhältnissmässig kurzer Zeit mit ziemlicher Genauigkeit ermitteln. Man beobachtet im Polarisationsapparate [1]) die Gesammtablenkung der Würze und führt eine Zuckerbestimmung aus. Der Maltosegehalt multiplicirt mit 2,5 giebt die Drehung der Maltose; diese von der Gesammtdrehung abgezogen liefert die Drehung des Dextrins und die letztere durch 3,4 dividirt giebt den Dextringehalt in Grammen [2]).

Bestimmung der stickstoffhaltigen Bestandtheile (in der Regel unter dem Ausdruck Proteïnstoffe zusammengefasst). Diese geschieht nach der bekannten Verbrennungsmethode mit Natronkalk und vorgelegter Schwefelsäure. Der Extract aus der Würze ist nicht sehr leicht trocken zu bekommen, da in den sogenannten Hofmeister'schen Glasschälchen das Trocknen sehr langsam vor sich geht und das Eindampfen mit Quarzpulver, Gyps, Bolus etc. den Nachtheil hat, dass sehr grosse Mengen Substanz in die Verbrennungsröhren zu bringen sind. Einfach und leicht bereitet man den zur Verbrennung nöthigen Extractkuchen aus

---

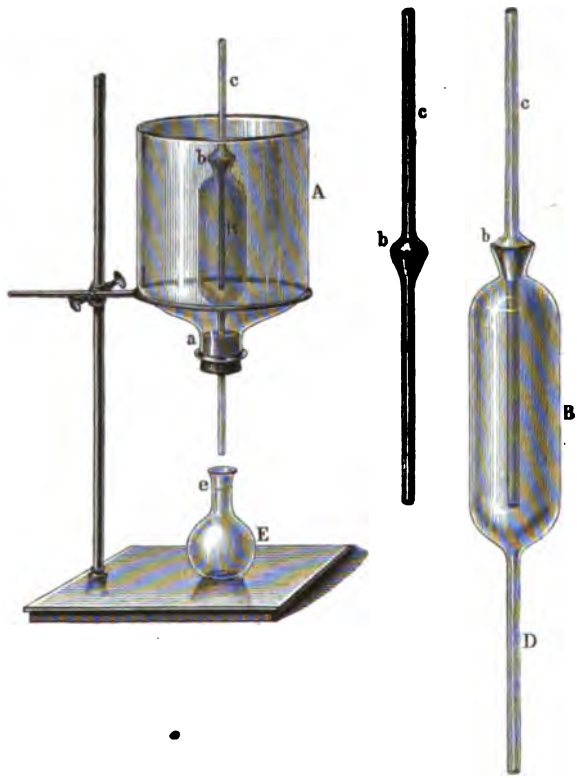
[1]) Wild's Polaristrobometer von Hermann und Pfister in Bern leistet sehr gute Dienste.

[2]) Bezüglich der Entwickelung dieser Bestimmungsmethode siehe: „Zur Dextrinbestimmung in Bieren, Bierwürzen und Stärkezuckern" von Steiner, Zeitschrift f. d. ges. Brauw. 1879, S. 233. — Siehe auch: Hanamann, Optische Methode der Dextrinbestimmung, Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1878, S. 123.

10 bis 15 ccm Würze, indem man dieselbe allmälig auf die Oberfläche von erwärmtem Quecksilber, in einer weiten eisernen Wanne, unter welcher eine Gaslampe steht, tropft, wodurch sich eine rasch trocknende Extractinsel bildet, die dann abgenommen und mit Natronkalk gemischt wird u. s. w. Das Eindampfen muss natürlich, wegen der unvermeidlichen Quecksilberdämpfe, unter gutem Zuge vorgenommen werden.

In die Vorlage zur Absorption des Ammoniaks aus der Verbrennungsröhre bringt man besser eine verdünntere Schwefelsäure (etwa $^1/_5$ normal),

Fig. 153.



welche auf Barytwasser gestellt ist. Als Indicator benutzt man beim Titriren die empfindliche Lackmustinctur.

Bestimmung des Gehaltes der Würze an Säure. Diese wird am besten mit einer Barytlösung von solcher Verdünnung bestimmt, dass 1 ccm durch 1 ccm $^1/_5$ normaler Schwefelsäure (1 ccm = 0,0098 SO_4H_2) neutralisirt wird. 100 ccm Würze werden durch vorsichtigen Zusatz des Barytwassers aus einer Nachfüllbürette[1]) neutralisirt. Die fortschreitende

[1]) Mohr, Titrirmethode 1877, S. 97.

Neutralisation verfolgt man durch zeitweises Auftropfen der Würze auf neutrales Lackmuspapier. Das letztere wird durch Auftragen von sorgfältig bereiteter violetter Lackmustinctur auf Schreibpapier erhalten. Ist dasselbe gut bereitet, so lässt sich die geringste Spur einer Säure oder einer alkalischen Flüssigkeit erkennen. Die Acidität wird entweder ausgedrückt in Cubikcentimetern Normal-Alkali, welche zur Neutralisation von 100 ccm oder *g* Würze erforderlich sind, oder auch als Milchsäure gerechnet, indem 1 ccm Normalalkali gleich ist 0,09 *g* Milchsäure.

Bestimmung des Säuregehaltes des Malzes. 100 *g* Malzschrot werden mit 400 ccm Wasser übergossen, 2 Stunden unter wiederholtem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann rasch abfiltrirt und vom Filtrat gemessene Mengen mit Barytwasser neutralisirt. Es ist vor Allem nothwendig, die Digestionszeit genau einzuhalten, weil bei längerem Stehen die Säure rasch anwachsen kann.

Fig. 154.

Bestimmung der Vollmundigkeit[1]). Diese (V) wird gefunden, indem man die Zeit (s), welche ein gewisses Volum der durch Wasserzusatz auf eine 8procentige Extractlösung gebrachten Würze zum Ausfluss aus dem Viscosimeter braucht, vergleicht mit der Zeit s, welche ein gleiches Volum Wasser zum Ausfliessen bedarf. Wird die Vollmundigkeit des Wassers = 100 gesetzt, so ist

$$V = \frac{100\,s}{s_1}.$$

Das Reischauer'sche Viscosimeter in der durch Aubry[2]) gebrachten Abänderung erläutert die Fig. 153. Die Pipette *B* wird mit der Würze oder mit Wasser gefüllt, der Röhrenpfropfen *c* wird aufgesetzt und die Flüssigkeit durch die enge Röhre der Pipette in das Kölbchen *E* abfliessen gelassen, während man genau die Zeit beobachtet. Die Pipette steht in dem Temperirgefäss *A* umgeben von Wasser von 17,5° C.

Bestimmung des Farbengrades. Dieser wird entweder durch die Anzahl Cubikcentimeter von $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung[3]) ausgedrückt, welche erforderlich sind, um 100 ccm reinen Wassers eine der Farbe der Würze gleiche Färbung zu ertheilen oder mit dem Colorimeter von Stammer[4]) bestimmt. Auch andere Colorimeter, z. B. von Dubosq oder Wolff[5]),

---

[1]) Bayr. Bierbr. 1873, S. 36. — [2]) Zeitschrift f. d. ges. Brauw. 1874, S. 395. — [3]) Bayr. Bierbr. 1869, S. 49. — [4]) Zuckerfabrikation, Braunschweig 1876, S. 602 und Bayr. Bierbr. 1877, S. 219. — [5]) Correspondenz-Blatt des Vereins analyt. Chemiker 1880, Nr. 2.

können zu demselben Zwecke benutzt werden. Nach der ersten Methode füllt man ein Fach des, einem Brausepulverbecher ähnlichen, Colorimeters, Fig. 154 (a. v. S.), mit der Würze. In das andere Fach bringt man genau 100 ccm Wasser und lässt unter Umrühren mit dem Glasstabe so lange Jodlösung aus der Bürette zufliessen, bis beide Flüssigkeiten die gleiche Farbe haben.

Fig. 155.

Das Farbenmaass von Stammer besteht aus dem weiten Flüssigkeitsbehälter *I*, der Farbenglasröhre *II* und der unten mit einer farblosen Glasscheibe verschlossenen innerhalb der Röhre *I* beweglichen Maassröhre *III*. Diese beiden Röhren sind an einer Gleitplatte beweglich und der Grad der Verschiebung wird an einer auf der Rückseite des Instrumentes angebrachten Scala mit Indicator in Millimetern abgelesen. Auf der Farbenglasröhre *II* liegen die kleinen Farbenglasscheibchen; die Augenkapsel *V* enthält eine optische Vorrichtung, vermöge deren die beiden gleich oder ungleich gefärbten Sehfelder als unmittelbar auf einander stossende Halbkreise erscheinen. Bei aufgesetzten Farbgläsern und nachdem man in *I* Würze gegossen hat, verschiebt man das gegen das Licht gestellte Instrument, während man oben durch das Ocular blickt, so lange bis die beiden Halbkreise gleich gefärbt sind; dann liest man die Höhe der Flüssigkeitsschicht ab. Oefteres Einstellen und Ablesen sind angezeigt. Da die Farbe der Flüssigkeit im umgekehrten Verhältniss zu der Dicke der Schicht derselben steht, welche erforderlich ist, um eine bestimmte Farbe hervorzubringen, und diese letztere hier durch 100 ausgedrückt ist, so erhält man die Farbe der Flüssigkeit, indem man die abgelesene Millimeterzahl in 100 dividirt.

Bestimmung der Asche. Hierzu werden 30 bis 50 ccm Würze in einer geräumigen Platinschale von bekanntem Gewicht eingedampft, der Rückstand wird langsam geglüht, worauf man Schale mit Asche wieder wägt. Die Asche lässt sich dann aus der Gewichtszunahme der Schale entnehmen und, unter Zugrundlage des bekannten specifischen Gewichtes und der Extractprocente der Würze, leicht in Gewichtsprocenten der letzteren oder des Extractes berechnen.

Das beim Verkohlen des Extractes lästige Aufblähen kann etwas dadurch vermindert werden, dass man die gesteigerte Hitze mehr von oben auf den Tiegelinhalt wirken lässt; übrigens ist langsame Steigerung der Temperatur eine Hauptbedingung beim Einäschern zuckerhaltiger Extracte.

Zum Behufe weiterer Untersuchung der Asche wird die Würze mit Bariumhydrat eingeäschert und die Asche nach den allgemein bekannten Methoden der Aschenanalyse weiter behandelt. In der Regel wird in der Würzeasche nur die Phosphorsäure bestimmt.

Naturwürzen, d. h. die aus den Brauereien kommenden gehopften oder auch ungehopften Würzen. Bei der Untersuchung dieser wird ganz so verfahren, wie bei den aus den Maischversuchen im Laboratorium gewonnenen Würzen.

Erzeugniss. Bier. *Uebersicht.* Die im Biere zu bestimmenden Bestandtheile sind: Kohlensäure, Alkohol und Extractrest (die nicht vergohrene Extractmenge). Letztere enthält an näher zu bestimmenden Bestandtheilen: Maltose, Dextrin, Säuren, Eiweisskörper, Glycerin und Salze. Der Farbegrad und die Vollmundigkeit werden auch beim Biere berücksichtigt. Ausserdem kann sich die Untersuchung erstrecken auf Surrogate, wie Dextrose (Zusatz von Stärkezucker), Rohrzucker oder Syrup, Bitterstoffe (Alkaloide), Glycerin, antiseptische Mittel, wie Calciumsulfit, Salicylsäure, Kochsalz und solche Salzbestandtheile, welche auf Neutralisation eines Uebermaasses von Säure schliessen lassen.

Kohlensäure. Diese wird in der Regel aus dem Gewichtsverlust bestimmt, den ein bestimmtes Quantum Bier beim schwachen Erhitzen in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kolben erleidet. Das Chlorcalcium soll die Wasser- und Alkoholdämpfe zurückhalten, was jedoch nicht der Fall ist und wodurch die Methode sich höchst ungenau und primitiv erweist. Schwackhöfer[1]) hat zuerst eine Kohlensäurebestimmungs-Methode für Bier angegeben, nach welcher die Kohlensäure aus dem Bier ausgetrieben und in einen Liebig'schen Kaliapparat geleitet wird. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates ist das Gewicht der Kohlensäure

[1]) Organ des Centralvereins für Rübenzucker-Industrie in der österreich-ungarischen Monarchie 1875, S. 398.

aus dem entkohlensäuerten Quantum Bier. Schultze und Langer haben den von Schwackhöfer vorgeschlagenen Kohlensäurebestimmungsapparat etwas abgeändert und die Kohlensäure im Bier exact ausgearbeitet [1]). Der nebenstehend abgebildete Apparat (Fig. 157) besteht aus folgenden Theilen: *A* der Bierkolben; *B* der Kühler; *a* und *b* Gummischläuche mit Schraubenquetschhähne; b_1 nachträglich aufgeschobener Quetschhahn; *C* das Chlorcalciumrohr; *D* ein Kugelapparat gefüllt mit concentrirter Schwefelsäure; *E* ein Kugelapparat gefüllt mit Kalilauge (beide

Fig. 156.

Kugelapparate werden durch ein Stativ mit dickem Glasstabe in der gezeichneten Stellung gehalten); *F* Röhrchen mit kleinen Kalistücken; *G* Schutzrohr; *g* Gummischlauch zur Verbindung des Apparates mit dem Aspirator; *H* Aspirator; *T* Natronkalkthurm. Der Kolben *A* wird evacuirt, tarirt, mit circa 300 *g* Bier am Fass (in der durch die Fig. 156 veranschaulichten Weise)

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1879, S. 369.

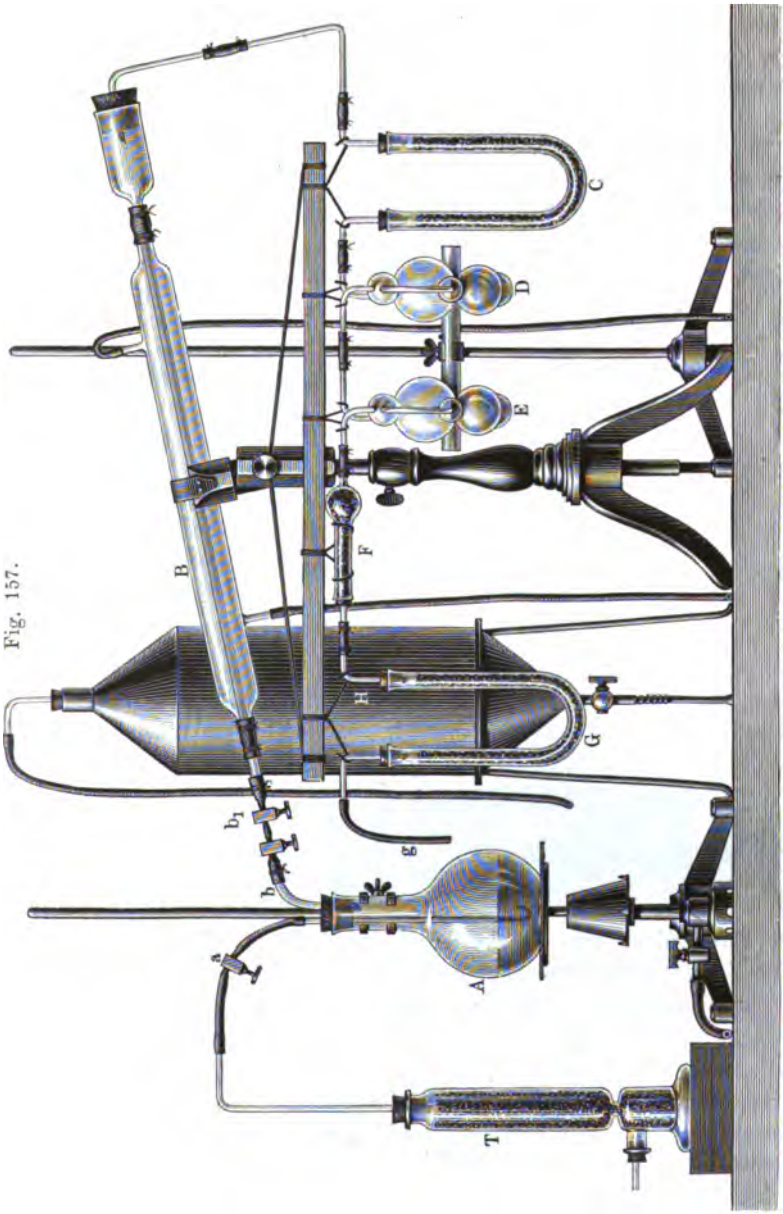
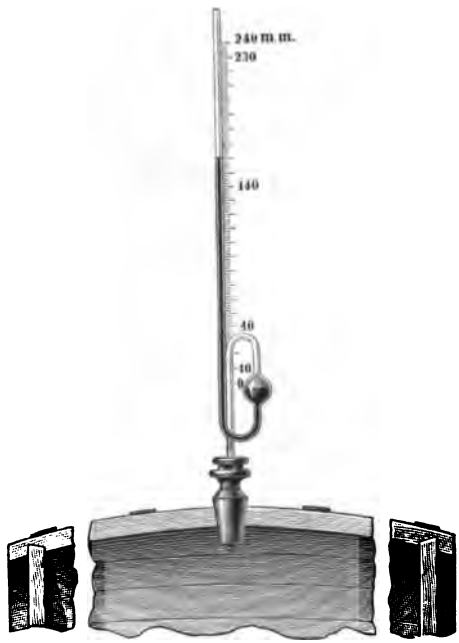


Fig. 157.

gefüllt [1]), dann so lange ruhig im Laboratorium stehen gelassen, bis er nicht mehr „schwitzt“ und hierauf brutto gewogen. Alsdann schiebt man über den Schlauch *b* einen zweiten Quetscher, verbindet den Kolben mit dem Kühler und prüft den ganzen Apparat auf seine Dichtigkeit. Jetzt schliesst man den zweiten und öffnet den ersten Quetscher auf dem Schlauche *b*. Ist der zusammengeklebte Schlauch aus einander gedrückt, so öffnet man nun, das Auge auf den Kaliapparat richtend, ganz langsam den zweiten Quetscher und lässt so den Kohlensäureüberdruck allmälig in den Kühler ausströmen. Hierauf zündet man die Gaslampe unter dem Kolben an und bringt das Bier zum Sieden. Streichen keine Gasblasen mehr durch den Kaliapparat, so beginnt man mit dem Aspiriren von kohlensäurefreier Luft; während des Aspirirens lässt man das Bier mässig fortsieden. Sind $1^1/_4$ l Luft aspirirt, so wird der Hahn am Aspirator geschlossen, die Gaslampe abgedreht und der Quetscher *a* allmälig ganz geöffnet; der Versuch ist nun zu Ende. Der Kaliapparat wird ausgeschaltet und gewogen; seine Gewichtszunahme giebt die in der untersuchten Biermenge enthalten gewesene Kohlensäuremenge an.

Fig. 158.



Zur Bestimmung des Kohlensäuredruckes im Fass dient das Quecksilbermanometer [2]), welches die Zeichnung (Fig. 158) veranschaulicht.

Extractrest. Bei der Gährung entsteht bekanntlich aus der Maltose (und einem Theil des Dextrins) wesentlich Kohlensäure und Alkohol, daneben in geringer Menge Glycerin, Bernsteinsäure (Essigsäure, Milchsäure); diese letzteren, die Nebenproducte der Gährung, bilden mit den nicht vergohrenen Extractbestandtheilen — Rest der Maltose, Dextrin, Eiweisskörper und deren Derivate, Harze, Säuren, Salze — den Extractrest.

[1]) Dieselbe Vorrichtung kann zum Füllen des Kolbens aus einer Flasche benutzt werden.

[2]) Die Mechaniker Fichtner und Kollmann in München liefern diese Manometer in vorzüglicher Ausführung.

Derselbe wird direct bestimmt durch Wägen des aus einer bekannten Gewichtsmenge Bier (das Bier muss vor dem Messen resp. Wägen durch Schütteln und Filtriren vom grössten Theil der Kohlensäure befreit werden) durch Eintrocknen bei 75 bis 80° C. erhaltenen Rückstandes oder indirect dadurch, dass man irgend eine Gewichtsmenge Bier auf $^1/_3$ Volum eindampft, mit Wasser wieder aufs ursprüngliche Gewicht verdünnt und am Saccharometer die Extractanzeige abliest oder auch das specifische Gewicht bestimmt und darnach den Extractgehalt der Tabelle (S. 851 ff.) entnimmt.

Behufs Ersparung des Wägens kann man nach Metz auch ein gewisses Volum (z. B. 1 l) Bier auf $^1/_3$ eindampfen, mit Wasser wieder

Fig. 159.

auf das frühere Volum verdünnen und das specifische Gewicht des entgeisteten (S_{e_1}), sowie das des ursprünglichen Bieres (S_f) mittelst eines empfindlichen Aräometers mit sehr grossem Schwimmkörper erheben. Bedeutet ε_1 den durch S_{e_1} angegebenen Extractgehalt, so ist der wahre Extract $\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 \, S_{e_1}}{S_f}$. Letztere Methode der Extractbestimmung giebt selbstverständlich nur annähernd richtige Resultate.

Bestimmung des Alkohols. Bei der directen Ermittelung des Alkohols (A) wird ein bekanntes Gewicht (ca. 75 ccm) Bier aus einer Retorte in ein Piknometer (50 ccm) von beistehender Gestalt (Fig. 159) destillirt, worauf man das specifische Gewicht des Destillates

und daraus den Alkoholgehalt desselben (Tabelle von Fownes[1]) ermittelt. Es ist alsdann $A = \frac{D \cdot d}{G}$, wobei D das Gewicht des auf 50 ccm gebrachten Destillates, d den Procentgehalt des Destillates an Alkohol und G die angewendete Menge Bier bezeichnet. Die mit Scala versehenen Piknometer ziehen wir den nur mit einer Marke für 50 g Wasser bei der angegebenen Temperatur versehenen vor, weil man leicht für jeden Punkt der Scala den Inhalt auswägen kann und dann nicht immer genau zur Marke zu füllen braucht, wenn der Flüssigkeitsmeniskus nur innerhalb der Scala zu liegen kommt. Der Hals des Pyknometers soll nicht über 4 mm lichte Weite besitzen; zur Füllung des Fläschchens wendet man Trichterchen mit capillar ausgezogener Röhre an.

Bei der indirecten Alkoholbestimmung wird das specifische Gewicht des Bieres (S_p) ermittelt, eine bekannte Gewichtsmenge derselben auf $^1/_3$ eingedampft, mit Wasser auf das frühere Gewicht gebracht und das specifische Gewicht des entgeisteten Bieres (S_e) bestimmt. Es ist sodann $A = \frac{d}{S_e}$, wobei d den Alkoholgehalt bedeutet, welchen die aus $\frac{S_p}{S_e}$ resultirende Zahl (das specifische Gewicht eines ebenso verdünnten Alkohols) in der Tabelle angiebt. — Bei Verdünnung auf dasselbe Volum (nach Metz) geschieht die Berechnung nach derselben Formel, indem man zuerst den Extractrest ε (s. oben) ermittelt und das demselben entsprechende specifische Gewicht der Extracttabelle entnimmt.

Mit genügender Genauigkeit und ganz geringem Zeitaufwand lässt sich der Alkohol mit dem Ebullioskop von Malligand[2]) feststellen, welches auf dem Principe beruht, dass die Siedepunkte der Mischungen von Wasser und Alkohol niedriger liegen, als die von reinem Wasser. In der Zeichnung (Fig. 160) ist F ein conisches Gefäss aus Messing, in welches unten in verschiedener Höhe die Enden einer im Halbkreis gebogenen Röhre einmünden. Dieser Ring geht durch den Kamin S hindurch, unter welchen die Lampe L zu stehen kommt. Auf das conische Gefäss ist ein Deckel aufgeschraubt, durch diesen geht das recktwinklig umgebogene Thermometer T, dessen Kugel in das Gefäss hinein ragt. Neben dem Thermometer ist das Kühlrohr R eingesetzt. Das Thermometer trägt eine bewegliche und durch eine Schraube verstellbare Scala E mit darauf befindlicher, direct Volumprocente Alkohol angebender, Theilung, sowie den Zeiger c, der verschiebbar ist.

Soll eine Alkoholbestimmung mit dem Ebullioskop ausgeführt werden, so verfährt man folgendermassen: Der Deckel mit Thermometer und Kühlrohr wird abgenommen und in das Kochgefäss Wasser bis zu einer darin befindlichen Marke eingefüllt, alsdann werden Deckel mit

---

[1]) Alkoholtafeln etc. bearbeitet auf Grund der Fownes'schen Tafeln von Otto Hehner, Wiesbaden.

[2]) C. r. LXXX, 1114; Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1878, S. 258 und 377.

Thermometer und Kühlrohr aufgesetzt, worauf man die Weingeistlampe anzündet. Durch die vom erwärmten Ring ausgehende Strömung findet ein sehr rasches Sieden des Wassers statt, die Quecksilbersäule bewegt sich vorwärts und bleibt schliesslich bei einem Punkte stehen. Auf diesen Punkt stellt man den Nullpunkt der Scala ein und schraubt letztere fest. Nachdem so der Siedepunkt des Wassers bei dem herrschenden Barometerstand fixirt ist, kann zur Alkoholbestimmung geschritten werden. In das Kochgefäss kommt die alkoholhaltige Flüssigkeit, alsdann verfährt man wie beim Wasser. Der Quecksilberfaden wird nun nicht mehr so weit vorrücken, sondern an einer Stelle einige Zeit stehen bleiben und

Fig. 160.

erst wieder vorwärts schreiten in dem Maasse, als durch das anhaltende Kochen Alkohol verloren geht. Da wo das Quecksilber längere Zeit verweilt, wird abgelesen, der abgelesene Grad besagt direct Volumprocente Alkohol in der untersuchten Flüssigkeit. — Prof. Waage in Christiania hat gefunden, dass der Extractgehalt des Bieres einen geringen Einfluss auf die Richtigkeit der Alkoholbestimmung mittelst Ebullioskop hat und schlägt eine Correction vor, welche aber nach der Concentration des Bieres verschieden sein muss[1]). Für bayerische Biere mit 5 bis 6

[1]) Zeitschrift für das gesammte Brauwesen II/XIV, S. 143.

Volumprocent Alkohol müssen von der Ablesung 0,16 Proc. abgezogen werden.

Extractgehalt der Stammwürze. Es ist wichtig, sich darüber Rechenschaft geben zu können, wie stark ein untersuchtes Bier eingebraut oder mit anderen Worten, welches der Extractgehalt der Stammwürze war; derselbe (e) ergiebt sich aus dem Alkohol- (A) und Extractgehalt (ε) des Bieres (Extractrest) nach der Formel: $e = \frac{100\,(\varepsilon + 2{,}0665\,A\ ^{1})}{100 + 1{,}0665\,A}$. Annähernd erhält man die Stärke der Stammwürze durch Addition des Extractes zum verdoppelten Alkohol des Bieres ($2\,A + \varepsilon$), z. B. $A = 4{,}0$ Proc., $\varepsilon = 5{,}2$ Proc.; $e = 4{,}0\ .\ 2 + 5{,}2$, folglich $= 13{,}2$ Proc.

Vergährungsgrad. Es ist ausserdem wichtig, den Punkt kennen zu lernen, bis zu welchem die Kohlehydrate durch die Gährung zerlegt sind. Man bestimmt den Vergährungsgrad, das Verhältniss der Attenuation zum Extractgehalt der Würze. Die scheinbare Attenuation ergiebt sich durch Subtraction der Saccharometeranzeige (η) des Bieres vom Extractgehalt der Stammwürze (e), die wirkliche Attenuation durch Subtraction des wahren Extractgehaltes (ε) des Bieres von demselben. Jene ist demnach $= e - \eta$; diese $= e - \varepsilon$. Bezeichnen wir den Vergährungsgrad für den Fall, dass das Extract vollständig vergohren sein würde, mit 100, so ist der scheinbare Vergährungsgrad des Bieres $V = 100\left(1 - \frac{\eta}{e}\right)$, der wirkliche Vergährungsgrad $V_1 = 100\left(1 - \frac{\varepsilon}{e}\right)$.

Die einzelnen Extractbestandtheile. Unvergohrener Zucker, Dextrin, Säure, Aschebestandtheile. Diese werden nach den bei Malz erwähnten Methoden bestimmt. Das Glycerin ermittelt man in der S. 841 (unter Surrogaten) angegebenen Weise.

Vollmundigkeit und Farbengrad. Diese stellt man gleichfalls wie bei der Würze fest. Hinsichtlich der Vollmundigkeit ist aber zu bemerken, dass dieselbe nicht, wie man vielfach irrthümlich annimmt, der Ausdruck für den Gehalt an nährenden und nahrhaften Stoffen im Biere ist, sondern einfach einen relativen, durch sämmtliche Bierbestandtheile hervorgebrachten und durch einzelne wesentlich modificirten, Werth darstellt.

So verzögert reiner Alkohol im Wasser die Ausflussgeschwindigkeit desselben ganz bedeutend [2]), weshalb auch ein sehr geistiges, d. h. alkoholreiches Bier viel länger zum Auslauf braucht, als ein den gleichen Extractgehalt besitzendes aber alkoholärmeres. In ähnlicher Weise

[1]) Holzner, Attenuationslehre §. 135.
[2]) Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1879, S. 393 u. f.

wird die Viscosität der übrigen Bierbestandtheile verschieden sein. Man versuchte zwischen relativer und absoluter Viscosität zu unterscheiden; erstere die des unveränderten, letztere die des entgeisteten und dann wieder auf das ursprüngliche Gewicht verdünnten Bieres. Es geht daraus hervor, dass die Vollmundigkeit eines Bieres für den Analytiker wenig Werth haben wird.

Verschiedene Bestandtheile und Eigenschaften. Ein im Biere etwa vorhandener Bodensatz, oder darin suspendirte Bestandtheile müssen mikroskopisch festgestellt werden. Andere Eigenschaften, wie *Glanz*, *Mousseux*, *Geruch*, *Geschmack* können nur annähernd nach Schätzung angegeben werden, da hierzu das geübte Auge und die Zunge des Praktikers nöthig sind.

Surrogate im Bier. Mit nicht genügender Sicherheit können kleine Quantitäten Stärkezucker oder Syrup erkannt werden; grössere Mengen davon — die auch in der Regel nur angewendet werden — sind schon aus einem ganz auffallend geringen Extractrest von Bieren mit sehr hohem Alkoholgehalt zu ersehen, doch könnte man sich leicht täuschen. Sicher lässt sich der Stärkezucker dadurch nachweisen, dass er eine dialysirbare nicht vergährende Substanz enthält, welche die Polarisationsebene nach rechts dreht. Ein Liter Bier wird dialysirt[1]), das (etwas eingeengte) Dialysat mit gewaschener Hefe vermischt und der Gährung im Brutofen überlassen. Nach vollendeter Gährung beobachtet man die abfiltrirte Flüssigkeit im Polarisationsapparat, in welchem bei Gegenwart von Stärkezucker Rechtsdrehung erfolgt.

Rohrzucker lässt sich daran erkennen, dass man das circa 1 : 10 verdünnte Bier, nachdem der Zuckergehalt desselben genau bestimmt ist, mit einigen Tropfen Schwefelsäure etwa 15 Minuten bei 80° C. im Wasserbade erwärmt und den Zuckergehalt wieder bestimmt. Ergiebt sich eine bedeutende Zunahme des Zuckers nach der Inversion, so ist Rohrzucker zugegen[2]).

Das einem Biere als Ersatzmittel für Malzextract zugesetzte, nebst dem in jedem Biere natürlich (als Gährungsproduct) sich vorfindende Glycerin zu bestimmen, sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden. Keine dieser Methoden ist jedoch genau, weil es nicht möglich ist, ein völlig reines Glycerin zur Wägung zu bringen; es hängen demselben immer Aschenbestandtheile und harzartige Stoffe aus dem Biere an; wenn es auch möglich ist, eine Correction für erstere vorzunehmen, die letzteren bleiben doch unbestimmbar.

Nach der Methode von Griessmayer[3]) werden 200 ccm Bier in

---

[1]) Man gebraucht dazu mit Vortheil die aus Pergamentpapier hergestellten künstlichen Wurstdärme.

[2]) Steiner, Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1879, S. 244.

[3]) Griessmayer, Die Verfälschungen der wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel 1880, S. 67.

einer Porcellanschale im Wasserbade erwärmt, nach Austreibung der Kohlensäure mit 5 g Magnesiahydrat versetzt und nun bei einer Temperatur von 70 bis 80° C. langsam eingedampft. Sobald der Rückstand so zähe geworden ist, dass man ihn mit einem Glasstabe nicht mehr umrühren kann, nimmt man die Schale vom Bade und bringt circa 100 ccm absoluten Alkohols hinein, rührt nunmehr die Masse mittelst eines Pistills zu einem feinen Staube an und lässt sie dann $^1/_2$ Stunde mit dem Alkohol stehen. Dann giesst man den Alkohol durch ein Filter in ein geräumiges Becherglas (circa 1 l fassend) und behandelt den Rückstand noch zweimal mit circa 30 bis 50 ccm Alkohol. Schliesslich bringt man den ganzen Rückstand aufs Filter und wäscht ihn hier mit noch circa 50 ccm Alkohol nach. Nun giesst man unter Umrühren mit einem grossen Glasstabe circa 700 ccm Aether hinein, es erfolgt sofort ein Niederschlag, den man in eine grosse Schale abfiltrirt. Das Filter wird mit einer Mischung von 1 Thl. Alkohol und $3^1/_2$ Thln. Aether nachgewaschen. (Entsteht nicht sofort ein Niederschlag, sondern nur eine Trübung, so muss man 24 Stunden stehen lassen.)

Das ätherische Filtrat lässt man 12 bis 18 Stunden zur freiwilligen Verdunstung des Aethers stehen, dampft dann die alkoholische Flüssigkeit bis auf ein kleines Volumen ein, bringt dieses in eine kleine Glas- oder Porcellanschale (womöglich mit Wänden, welche mit dem Boden einen rechten Winkel bilden) unter Nachspülen mit absolutem Alkohol und dampft zur Syrupsconsistenz ein. Dann bringt man das Schälchen unter den Recipienten einer Luftpumpe, lässt 24 Stunden stehen, behandelt darauf den Rückstand unter lebhaftem Umrühren mittelst Glasstab mit circa 10 bis 15 ccm absolutem (durch Kupfervitriol entwässerten) Alkohol, filtrirt durch ein ganz kleines Filterchen, das man mit absolutem Alkohol nachwäscht, in eine ähnliche Schale, dampft wieder auf dem Wasserbade, schliesslich im Recipienten ein und wägt. „Es fand sich, dass der Glyceringehalt der Biere zwischen 0,02 bis 0,05 Proc. schwankt. Bei einem Gehalt von über 0,06 Proc. liegt offenbar künstlicher Glycerinzusatz vor!“ Nach den bisher im Biere gefundenen Glycerinmengen sind die angegebenen Werthe offenbar zu niedrig, doch dürfte der Fehler nicht ausschliesslich durch die unvollständige Extraction des Glycerins nach dieser Methode bedingt sein.

Das Verfahren von Clausnizer[1]) ist im Ganzen etwas einfacher und soll unter Berücksichtigung aller möglichen Vorsichtsmaassregeln die zuverlässigsten Zahlen geben.

50 ccm Bier werden auf dem Wasserbad in einer mit Glasstab tarirten Schale erwärmt, sobald die Kohlensäure entwichen, mit circa 3 g gelöschtem Kalk versetzt, zum Syrup eingedampft und nach Zugabe von circa 10 g grobgepulvertem Marmor (Bolus würde wohl auch verwendet werden

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. XX, 78.

können. D. Ref.) unter öfterem Umrühren und Zertheilen der sich bildenden Klümpchen vollends getrocknet, bis die Masse klingend hart ist. Dann wird die Schale wieder gewogen, der Inhalt zum Pulver zerrieben und ein abgewogener aliquoter Theil desselben (2/3 bis 3/4) im Extractionsapparat mit 20 ccm Alkohol von 88 bis 90 Proc. (R.) 4 bis 6 Stunden lang extrahirt. Den alkoholischen Extract, circa 15 ccm betragend, versetzt man nach dem Erkalten mit 25 ccm wasserfreiem Aether; nach einstündigem Absitzenlassen des entstandenen Niederschlags wird durch ein kleines Filter in ein gewogenes Kölbchen abfiltrirt, worauf man Niederschlag und Filter mit wasserfreiem Alkoholäther (2 : 3) auswäscht. Das fast farblose Filtrat befreit man im schiefliegenden Kölbchen auf schwach angeheiztem Wasserbade langsam von Aether und Alkohol, zuletzt wird das restirende Glycerin im leicht bedeckten Kölbchen bei 100 bis 110° getrocknet, bis in zwei Stunden eine Gewichtsabnahme von nur noch höchstens 2 mg zu constatiren ist. Die Trocknung dauert für gewöhnlich 2 bis 4, in seltenen Fällen, bei abnormem Glyceringehalt der Biere, 4 bis 6 Stunden.

In kritischen Fällen könnte es noch nöthig werden, die Aschenbestimmung im Glycerin auszuführen. Zu diesem Zweck wird das Glycerin mit wenig Wasser behandelt, die Lösung mit den stets in geringer Menge vorhandenen harzartigen in Wasser unlöslichen Theilchen in eine gewogene Platinschale gespült, eingetrocknet und verascht.

Antiseptische Mittel. Der Gehalt an solchen im Bier (zur Conservirung desselben zugesetzt) wird an den für die betreffenden Substanzen bekannten Reactionen erkannt und müssen wir dieserhalb auf die allgemein analytischen Hand- und Lehrbücher verweisen. Die Isolirung der in Rede stehenden Substanzen ist beim Biere mit einigen Schwierigkeiten verbunden, weil man immer sehr stark gefärbte Lösungen erhält, in welchen später die Farbenreactionen etc. nur schwer zu erkennen sind, abgesehen davon, dass die mitextrahirten normalen Bierbestandtheile manche Modification der ursprünglichen Eigenschaften des gesuchten Körpers und damit Täuschung herbeiführen können. Wir geben deshalb einige Andeutungen für den Nachweis der gewöhnlichen, häufig gebrauchten Conservirungsmittel.

Monocalciumsulfit (saurer schwefligsaurer Kalk) ist, sobald nur ganz geringe Quantitäten verwendet wurden, schwer mit Sicherheit zu erkennen, wie wir uns durch zahlreiche vergleichende Versuche überzeugten. Die Reaction auf Schwefeldioxyd, wie sie beim geschwefelten Hopfen mit Erfolg Anwendung findet, giebt hier den gewünschten Aufschluss nicht, denn es scheint in dem complicirten Gemenge, wie es das Bier darstellt, das Schwefeldioxyd nicht so leicht durch den Wasserstoff im status nascens umgesetzt zu werden, wie im wässerigen Hopfenauszuge. Bei längerer Einwirkung des Wasserstoffs entsteht aber in jedem Bier Wasserstoffsulfid und die Prüfungsmethode verliert dadurch

ihre Zuverlässigkeit. Mit grosser Sicherheit kann man das Schwefeldioxyd im Biere nachweisen, wenn man circa 100 ccm in eine Retorte bringt, den eng ausgezogenen Hals der Retorte in ein Gefäss mit Silbernitratlösung eintauchen lässt und circa $^1/_3$ überdestillirt. Es entsteht durch das mit übergehende Schwefeldioxyd ein weisser, in Salpetersäure löslicher Niederschlag. Man kann bei grösseren Mengen vorhandenen Calciumsulfits einfach destilliren und dann einen Theil des Destillates mit Silbernitratlösung mischen [1]). Es ist hier zu bemerken, dass eine Oxydation des Schwefeldioxydes im Biere nicht so rasch vor sich geht als im Hopfen, weshalb bei erfolgtem Zusatz des Conservirungsmittels dasselbe nach längerem Lagern noch nachgewiesen werden kann. Aus dem Mehrgehalt an Schwefelsäure in einem solchen Biere kann kaum auf Calciumsulfit geschlossen werden, weil der Schwefelsäuregehalt der Biere überhaupt grösseren Schwankungen unterliegt, welche durch das Rohmaterial (Gerste, Hopfen, Wasser) bedingt sind.

Salicylsäure oder Natriumsalicylat lässt sich in der geringsten Menge nachweisen, wenn man das mit Salzsäure angesäuerte Bier mit Aether schüttelt und die ätherische Lösung auf sehr verdünntes Eisenchlorid giesst, wo alsdann an der Berührungszone die bekannte violette Färbung auftritt; oder man dialysirt eine kleine Quantität mit Salzsäure angesäuertes Bier (etwa 100 ccm) und prüft das Dialysat mit Eisenchlorid. Salicylsäure geht sehr rasch durch die Membran hindurch, noch bevor grössere Quantitäten der färbenden Bestandtheile übergehen können. Im Falle des Vorhandenseins von sehr wenig Salicylsäure engt man das Dialysat vor dem Zusatz von Eisenchlorid etwas ein, oder bringt es ganz zur Trockne und nimmt aus dem Rückstand die Salicylsäure mit etwas Alkohol oder Aether auf.

Farbstoffe. Man beobachtet häufig, dass Biere künstlich dunkler gefärbt werden. Diese Manipulation wird da geübt, wo der Geschmack des Publicums den dunklen Bieren sich zuneigt und der Brauer häufig die verlangte Farbe durch natürliche Bräunung des Malzes nicht zu erreichen vermag. Man wendet dazu ganz unschädliche Mittel an, als: Farbmalz (in einem Röster stärker geröstetes Malz, welches einem stark gebrannten Kaffee gleicht), Couleur (Auflösung von gebranntem Zucker), Lakritzensaft (sogenannter Bärenzucker) u. s. w.

Künstlich mit Couleur und dergleichen gefärbte Biere machen nicht selten einen gelblichen Schaum beim Einschenken in ein farbloses Glas, wogegen natürlich gefärbtes Bier, selbst solches mit geringem Zusatz von Farbmalz, einen rein weissen Schaum giebt. Eine alkoholische Lösung von Ammonsulfat lässt in kürzester Zeit künstliche Farbstoffe erkennen. Schüttelt man nämlich in einem cylinderförmigen Gefäss Bier mit dem doppelten Volumen einer gesättigten alkoholischen Lösung

[1]) Eine Auflösung von Kaliumpermanganat zum Destillat gebracht, wird durch das vorhandene Schwefeldioxyd entfärbt.

von Ammonsulfat, so bilden sich beim nachfolgenden ruhigen Stehen zwei Schichten, deren untere, wenn das Bier künstlich gefärbt war, mehr oder weniger dunkelbraun erscheint. Das natürlich gefärbte Bier zeigt eine obere gefärbte und untere ganz wenig gefärbte Schicht.

Alkaloide und fremde Bitterstoffe. Auf diese prüft man nach der bekannten Dragendorff'schen Methode[1]).

Ein häufig vermuthetes Hopfensurrogat ist Colchicin, man hat aber besonders im Auge zu behalten, dass in jedem guten Biere[2]) normale Bestandtheile vorkommen, welche in ähnlicher Weise wie das Colchicin isolirt werden und welche manche der für Colchicin zu Gebote stehenden Reactionen theilen. Zur Prüfung auf Colchicin kann man mit Vortheil folgendes Verfahren anwenden. $1^1/_2$ bis 2 l Bier werden sorgfältig entkohlensäuert (durch Schütteln, Erwärmen und Filtriren) und dann so lange mit basischem Bleiacetat versetzt, als ein Niederschlag entsteht; letzterer wird rasch abfiltrirt. Aus dem Filtrat ist die geringe Menge Bleiüberschuss durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure zu entfernen. Das Filtrat wird mit Ammonhydroxyd fast vollständig neutralisirt und die Flüssigkeit im Wasserbade auf 250 bis 300 ccm verdunstet. Vor dem Verdunsten wird der Geschmack einiger Tropfen der Flüssigkeit geprüft. Da fast alle Bestandtheile des Bieres, welche vom Hopfen stammen, durch Bleiacetat gefällt werden, so muss bei richtigem Arbeiten aus unverfälschtem Biere eine Flüssigkeit resultiren, welche bei Anwendung einiger Tropfen nicht bitter schmeckt. Quassiabitter und einige andere Hopfensurrogate werden durch Bleiacetat ebensowenig wie das Colchicin niedergeschlagen, bleiben demnach in der Flüssigkeit und machen sie bitterschmeckend. Da indess das Bitter des Colchichins nicht sehr bedeutend ist, so muss, um jeden Verdacht zu beseitigen, wie folgt weiter fortgefahren werden. Die eingedampfte Flüssigkeit wird mit dem vierfachen Volumen absoluten Alkohols vermischt, wodurch das Dextrin und andere Bierbestandtheile, aber nicht fremde Bitterstoffe niedergeschlagen werden. Nach einiger Zeit wird filtrirt und aus dem Filtrat der Weingeist abdestillirt. Der Rückstand wird nach dem Erkalten mit Benzin geschüttelt und dann stehen gelassen, bis das Benzin sich abgetrennt hat. Letzteres wird abgenommen, worauf man den Rückstand nochmals mit Benzin ausschüttelt. Durch das Benzin werden dem Biere bedeutende Mengen normaler Bestandtheile entzogen, während das Colchicin aus der wässerigen, sauer reagirenden Flüssigkeit höchstens spurenweise übergeht. (In Benzin löst sich Brucin, Strichnin; Colocynthin.) Die vom Benzin abgeschiedene und von dem anhaftenden Benzin durch Verdun-

[1]) Speyer, Beiträge zum gerichtlichen chemischen Nachweis des Colchicins. Dorpat 1877. Dragendorff, Beiträge zur gerichtlichen Chemie. Petersburg 1871. Dragendorff, Ueber Nachweisung fremder Bitterstoffe im Biere. Archiv für Pharmacie, April und Mai 1874. Dragendorff, Gerichtlich chemische Ermittelung von Giften, 2. Aufl., Petersburg 1876.

[2]) Der bayerische Bierbrauer XII, 1877.

sten befreite Flüssigkeit wird so lange mit Chloroform ausgeschüttelt, als noch etwas aufgenommen wird. Ist Colchicin zugegen, so geht es in das Chloroform über. Im Abdampfrückstand findet sich das Colchicin gemengt mit einem im Biere normal vorkommenden Körper, Lupulin genannt. Beide sind im heissen Wasser löslich, werden aus der Lösung durch Jodjodkalium, Brombromkalium, Chlorwasser, Gerbsäure, Pikrinsäure, Goldchlorid und — wenigstens bei Gegenwart von etwas verdünnter Schwefelsäure — durch Kaliumquecksilberjodid, Kaliumbismuthjodid, Phosphormolybdänsäure etc. gefällt und lösen sich in concentrirter reiner Schwefelsäure mit guttigelber Farbe, die auf Zusatz von Salpeter oder Salpetersäure vorübergehend blau und dann rosaroth wird. Beide Stoffe unterscheiden sich jedoch dadurch, dass die Colchicinlösung, sobald die durch Schwefel- und Salpetersäure bewirkte Färbung verschwunden ist, durch concentrirte Kalilauge schön kirsch- bis blutroth wird, eine Reaction, welche mit den aus dem Biere stammenden Substanzen nicht eintritt. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass aus Fällungen, welche auf Zusatz von Gerbsäure zu den unter Erwärmen erhaltenen wässerigen Lösungen der Rückstände von Chloroformausschüttelungen entstehen, durch Kochen mit Bleioxyd oder Alkohol nur das Colchicin, nicht aber der Bierbestandtheil gelöst wird.

Der harzige Rückstand von der Benzinausschüttelung soll, mit warmem Wasser ausgezogen, an dieses keine bitter schmeckenden Bestandtheile abgeben. Würde die Lösung stark bitter schmecken, so wäre auf Quassiin, Menyanthin, Pikrinsäure, Gentipikrin, Absinthin etc. zu fahnden.

Der allgemeine Gang der Prüfung auf Alkaloide von Dragendorff ist nach Wittstein[1]) ungefähr folgender: Man dampft 1 bis 2l Bier bis zum dicken Syrup ein, den man mit dem fünffachen Gewicht Weingeist von 93 bis 95 Proc. in mehreren Portionen extrahirt. Um die Extraction zu befördern kann man mit Vortheil dem Syrup Bolus oder Quarzsand, auch feines Glaspulver beimengen und die Masse in einem continuirlichen Extractionsapparate behandeln, wodurch man mit geringeren Quantitäten Alkohol und rascher zu demselben Ziele gelangt. Das Alkoholfiltrat wird bei mässiger Wärme abdestillirt und der rückständige Syrup mit dem sechsfachen Gewicht reinen farblosen Benzins (80° C. Siedepunkt) ausgeschüttelt. Der Rückstand wird noch einmal mit Benzin behandelt, worauf man die vereinigten Benzinlösungen bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet. Im Rückstand können Strychnin, Brucin, Colchicin, Colocynthin und Lupulin (natürlich aus dem Hopfen) enthalten sein. Derselbe wird in drei Schälchen vertheilt. Zur ersten Probe wird Salpetersäure von 1,33 bis 1,40 specif. Gew. zugefügt, welche Brucin durch eine starke Rothfärbung anzeigt, während violette Farbe auf Colchicin schliessen lässt. Die letztere Reaction wird jedoch vom

[1]) Nahrungs- und Genussmittellehre, S. 26.

Lupulin getheilt, weshalb in diesem Falle vorsichtig in der vorhergehend angegebenen Weise geprüft werden muss. Die zweite Probe erhält einen Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, welche bei Gegenwart von Colocynthin rothe Färbung hervorbringt; zur dritten Probe bringt man concentrirte Schwefelsäure und Kaliumdichromat, die etwa vorhandenes Strychnin durch intensiv purpurviolette Färbung anzeigen.

Den noch etwas Benzin enthaltenden Ausschüttelungsrückstand befreit man vom Benzin durch mässiges Erwärmen und schüttelt dann wiederholt mit Amylalkohol aus. Dieser Auszug darf nicht stark gelb gefärbt sein und auch nicht bitter schmecken; sollte dies aber dennoch der Fall sein, so wäre Pikrotoxin oder Aloë zu vermuthen. Durch Verdampfen der Amylalkohollösung auf einer Glasplatte oder auf einem flachen Uhrschälchen erhält man Pikrotoxin in Form von feinen, weissen, krystallinischen Ausscheidungen. Die Aloë bleibt als unkrystallinischer, gelber, safranartig riechender Rückstand. Aus dem Rückstand der Amylalkoholausschüttelung entfernt man den letzteren mit Filtrirpapier, um dann mit Aether auszuschütteln. Die ätherische Lösung wird verdunstet und zum Rückstand derselben concentrirte Schwefelsäure gegeben; entsteht eine Braunfärbung, welche bald durch Roth in Blauviolett übergeht, so ist Absinthiin zugegeh.

Im Rückstand von der Aetherausschüttelung kann nur noch auf Gentipikrin, Quassiin und Menyanthin geprüft werden. Es wird zunächst in Wasser gelöst und filtrirt. Schmeckt die Lösung bitter, so ist der Rückstand verdächtig, da das Hopfenbitter in der Regel durch die vorhergegangenen Ausschüttelungen entfernt ist. Zu einem Theil der eingedampften Lösung giebt man nach dem Erkalten concentrirte Schwefelsäure; sofern eine gelbbraune, allmälig violett werdende Färbung sichtbar wird, ist Menyanthin zugegen, bleibt dagegen der Rückstand unverändert und färbt sich beim Erwärmen roth, so ist Gentipikrin zugegen. Zur Bestätigung des Vorhandenseins eines der beiden letztgenannten Bitterstoffe versetzt man einen Theil der wässerigen Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung und erwärmt; es entsteht dann ein Silberspiegel. Schmeckt die Lösung stark bitter und erzeugt keinen Silberspiegel, so wäre der Verdacht des Vorhandenseins von Quassiin begründet.

Im Fall man irgend eine zustimmende Reaction erhalten hat, muss man immer noch weitere bestätigende Reagentien anwenden, auch kann es nicht genug empfohlen werden, vergleichende Versuche mit bestimmt unverfälschtem Biere — wenn immer möglich — anzustellen.

Um Pikrinsäure im Biere sicher nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen, hat sich nach Fleck[1]) folgendes Verfahren bewährt: Man dampft 500 ccm des zu untersuchenden Bieres zur Syrupconsistenz ein und versetzt es dann mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohols,

[1]) Correspondenzblatt des Vereins analyt. Chemiker 1880, S. 77.

filtrirt den entstehenden Niederschlag ab, wäscht denselben thunlichst aus und verdampft das alkoholische Filtrat zur Trockne. Der Verdampfungsrückstand wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, so lange es gefärbt wird, das Wasser eingedampft und der Verdampfungsrückstand mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung enthält die Pikrinsäure fast rein. Um dieselbe quantitativ zu bestimmen, wird der Aether abdestillirt, der Rückstand mit wasserfreiem Chloroform oder mit Benzol behandelt, und der Auszug in einer tarirten Schale verdunstet. Bier mit 5 mg Pikrinsäure gemischt, liefert hierbei noch 3,6 mg der letzteren.

Griessmayer[1]) beschreibt eine von Vitali angegebene rasche Probe auf Pikrinsäure: Man schüttelt 10 ccm Bier mit 5 ccm Amylalkohol, verdunstet die abgehobene Amylalkoholschicht und behandelt den Rückstand mit Cyankalium oder Schwefelammon in der Wärme; wird er hierdurch blutroth, so ist Pikrinsäure da. Auch kann man den Rückstand mit Traubenzucker und Natronlauge kochen, in welchem Falle bei Gegenwart der Pikrinsäure ebenfalls blutrothe Färbung eintritt. Ueber den Grad der Empfindlichkeit der Reaction finden sich keine Angaben; unsere Versuche sprechen gegen eine genügend grosse Empfindlichkeit.

Die bekannte Wollfärbemethode zum Pikrinsäurenachweis im Biere erwies sich als unzuverlässig[2]).

Nebenerzeugnisse und Abfälle. 1) Hopfenrückstände, 2) Maischrückstände: Treber, Oberteig, Glattwasser, 3) Malzkeime, 4) Hefe, 5) Fassgeläger. Bei 1) bis 3) kann es sich handeln um Ermittelung des Futterwerthes, für 1) etwa auch noch des Düngerwerthes, bei 5) ausschliesslich des Dungwerthes. Der bezügliche Gang der Untersuchung findet sich in Anleitungen zur Untersuchung der landwirthschaftlich wichtigen Stoffe[3]).

Treber u. s. w. Häufig genug kommt der Fall vor, dass beim Maischprocess durch irgend eine abnorme Beschaffenheit des Malzes, oder in Folge von Verbrühen des Malzes etc. ein Theil der vorhandenen Stärke der diastatischen Reaction entzogen wird und unaufgelöst (unverzuckert) bleibt. Es lässt sich in solchem Falle mit Jodlösung, unter Anwendung der oben beschriebenen Vorsichtsmaassregeln, qualitativ die Stärke leicht nachweisen. In derselben Weise prüft man den *Oberteig*, d. h. den auf den Trebern beim Abläutern zu liegen kommenden Schlamm.

Anderenfalls kann die Frage gestellt werden: ob aus dem Malze alle Extractbestandtheile ausgezogen sind, oder mit anderen Worten, ob daraus die höchst mögliche Ausbeute erzielt ist? Um darüber Aufschluss zu erhalten, macht man mit den Trebern einen Maischversuch,

---

[1]) Griessmayer, Die Verfälschung der Nahrungsmittel, S. 69. — [2]) Siehe Fleck, a. a. O. — [3]) Z. B. Wolff, E., Anleitung zur chem. Untersuchung landwirthsch. wichtiger Stoffe etc., Berlin.

bedient sich zu demselben aber an Stelle des Wassers eines genau gemessenen Volums eines kalt bereiteten Malzauszuges, von dem man den Gehalt an Extractbestandtheilen ermitteln muss, falls man den aus den Trebern ausgezogenen Antheil Extract direct in der Würze sucht. Bei der Methode der directen Treberbestimmung ist das natürlich nicht nöthig.

Hefe. Die Untersuchung der Hefe, welche in Brauereien als Satz- oder Stellhefe zur Anwendung kommt und immer das Nebenproduct eines vorhergehenden Gebräues bildet, auf ihre Brauchbarkeit zur Erzeugung gesunden Bieres beschränkt sich auf die Constatirung ihrer physikalischen und physiologischen Eigenschaften: Grösse, Gestalt, Beschaffenheit des Zellinhaltes, das Verhältniss der vorhandenen lebensfähigen Zellen zu den abgestorbenen, etwa schon in Zersetzung übergegangenen, was nur mit Hülfe des Mikroskopes geschehen kann. Ein praktisches Kennzeichen einer guten Hefe ist die Eigenschaft, sich im Wasser leicht zu einer compacten, nicht suppigen, Masse zu Boden zu setzen. Ausserdem geben über die Fortpflanzungsfähigkeit der Hefe Culturversuche im kleinen Maassstabe Aufschluss. Man wendet Kölbchen von circa 100 bis 200 ccm Raumgehalt an, füllt dieselben bis höchstens $^2/_3$ mit klarer Tropfsackwürze (aus der Brauerei, in welcher die Hefe verwendet wird) an, kocht kurze Zeit und überbindet noch während des Kochens den Kolbenhals mit Filtrirpapier, welches man vorher durch eine Flamme gezogen hat[1]). Die so vorbereiteten Kolben stellt man nach dem Erkalten in der Weise mit Hefe an, dass man kleine Mengen Hefe mittelst eines Glasröhrchens oder Stückchens Platindraht unter die nur kurz gelüftete Kappe fallen lässt und die Kolben dann gleich wieder sorgfältig verbindet. Dabei ist wesentlich, dass eine grössere Anzahl von Parallelproben ein und derselben Hefe aufgestellt werden, weil man nur dann eine Garantie für das Gelingen hat. Die Proben stellt man alle in einem gleichmässig temperirten Zimmer oder sonstigen Raume zur Beobachtung auf. Da die normale Gährung von verschiedenen Factoren bedingt ist, worunter hauptsächlich die jeweilige Zusammensetzung der Nährlösung (Würze) und die Reinheit und Lebensfähigkeit des Fermentes von hervorragendem Einfluss sind, so müssen diese Momente bei allen Versuchen dem Versuchsansteller vor Augen schweben; derselbe hat, nachdem sichere chemische Anhaltspunkte bis jetzt noch wenig vorhanden sind, immer empirisch unter Nachahmung bekannter Proceduren des Betriebes und vor allem vergleichend zu arbeiten. Der Vergährungsgrad der Würze nach vollendeter Gährung, die Hefevermehrung, aus dem Trockengewichte der producirten Hefe oder der Anzahl entstandener Hefezellen[2]) u. s. w. bieten zum Theil Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Hefe.

---

[1]) Siehe Pasteur's: Études sur le Vin, Études sur la Bière etc. — [2]) Nach der Zählmethode, siehe Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 1878, p. 22, Kopenhagen; ferner Zeitschrift für Spiritusindustrie 1880, Nr. 1 u. folg.

[illegible]

Extracttabelle für Würze und Bier.

Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze		Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze		Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze	
g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0000	0,00	0,00	1,0044	1,15	1,16	1,0088	2,28	2,30
1,0001	0,03	0,03	1,0045	1,18	1,19	1,0089	2,30	2,32
1,0002	0,05	0,05	1,0046	1,21	1,22	1,0090	2,33	2,35
1,0003	0,08	0,08	1,0047	1,23	1,24	1,0091	2,35	2,37
1,0004	0,10	0,10	1,0048	1,26	1,27	1,0092	2,38	2,40
1,0005	0,13	0,13	1,0049	1,29	1,30	1,0093	2,41	2,43
1,0006	0,16	0,16	1,0050	1,31	1,32	1,0094	2,43	2,45
1,0007	0,18	0,18	1,0051	1,34	1,35	1,0095	2,46	2,48
1,0008	0,21	0,21	1,0052	1,36	1,37	1,0096	2,48	2,50
1,0009	0,24	0,24	1,0053	1,39	1,40	1,0097	2,51	2,53
1,0010	0,26	0,26	1,0054	1,41	1,42	1,0098	2,53	2,55
1,0011	0,29	0,29	1,0055	1,44	1,45	1,0099	2,56	2,59
1,0012	0,31	0,31	1,0056	1,46	1,47	1,0100	2,58	2,61
1,0013	0,34	0,34	1,0057	1,49	1,50	1,0101	2,61	2,64
1,0014	0,37	0,37	1,0058	1,51	1,52	1,0102	2,64	2,67
1,0015	0,39	0,39	1,0059	1,54	1,55	1,0103	2,66	2,69
1,0016	0,42	0,42	1,0060	1,56	1,57	1,0104	2,69	2,72
1,0017	0,45	0,45	1,0061	1,59	1,60	1,0105	2,71	2,74
1,0018	0,47	0,47	1,0062	1,62	1,63	1,0106	2,74	2,77
1,0019	0,50	0,50	1,0063	1,64	1,65	1,0107	2,76	2,79
1,0020	0,52	0,52	1,0064	1,67	1,68	1,0108	2,79	2,82
1,0021	0,55	0,55	1,0065	1,69	1,70	1,0109	2,82	2,85
1,0022	0,58	0,58	1,0066	1,72	1,73	1,0110	2,84	2,87
1,0023	0,60	0,60	1,0067	1,74	1,75	1,0111	2,87	2,90
1,0024	0,63	0,63	1,0068	1,77	1,78	1,0112	2,89	2,92
1,0025	0,66	0,66	1,0069	1,79	1,80	1,0113	2,92	2,95
1,0026	0,68	0,68	1,0070	1,82	1,83	1,0114	2,94	2,97
1,0027	0,71	0,71	1,0071	1,84	1,85	1,0115	2,97	3,00
1,0028	0,73	0,73	1,0072	1,87	1,88	1,0116	2,99	3,02
1,0029	0,76	0,76	1,0073	1,90	1,91	1,0117	3,02	3,06
1,0030	0,79	0,79	1,0074	1,92	1,93	1,0118	3,05	3,09
1,0031	0,81	0,81	1,0075	1,95	1,96	1,0119	3,07	3,11
1,0032	0,84	0,84	1,0076	1,97	1,98	1,0120	3,10	3,14
1,0033	0,87	0,87	1,0077	2,00	2,02	1,0121	3,12	3,16
1,0034	0,89	0,89	1,0078	2,02	2,04	1,0122	3,15	3,19
1,0035	0,92	0,92	1,0079	2,05	2,07	1,0123	3,17	3,21
1,0036	0,94	0,94	1,0080	2,07	2,09	1,0124	3,20	3,24
1,0037	0,97	0,97	1,0081	2,10	2,12	1,0125	3,23	3,27
1,0038	1,00	1,00	1,0082	2,12	2,14	1,0126	3,25	3,29
1,0039	1,02	1,02	1,0083	2,15	2,17	1,0127	3,28	3,32
1,0040	1,05	1,05	1,0084	2,17	2,19	1,0128	3,30	3,34
1,0041	1,08	1,08	1,0085	2,20	2,22	1,0129	3,33	3,37
1,0042	1,10	1,10	1,0086	2,23	2,25	1,0130	3,35	3,39
1,0043	1,13	1,13	1,0087	2,25	2,27	1,0131	3,38	3,42

Eine Hefe, welche chemisch analysirt werden soll, muss von den in derselben vorhandenen Ausscheidungen der Würze (Kräusenharz) durch Sieben befreit werden. Man rührt sie mit nicht zu viel Wasser gleichmässig durch und schüttelt den Brei durch ein feines Haar- oder Messingsieb, welches nur die Hefezellen (Bacterien etc.) durchlässt; ein Sieb mit 1500 Oeffnungen auf den Quadratcentimeter ist hinreichend fein. Die gesiebte Hefe stellt man auf Eis oder in eine Kältemischung, wo sie sich rasch genug absetzt. Der erhaltene dickbreiige Bodensatz wird auf poröse Porcellanplatten ausgestrichen und, wenn der grösste Theil der Flüssigkeit abgesaugt ist, bei nicht über 100°C. so weit getrocknet, dass die Masse sich pulvern lässt. Das feine Pulver wird zur Analyse verwendet, nachdem man, weil es nicht absolut trocken ist, behufs Berechnung der Resultate auf Trockensubstanz in einer Probe den Wassergehalt bestimmt hat.

Käufliche Hefe (Presshefe) ist häufig auf diverse Beimengungen, wie Mehl, Gyps, Bolus etc., zu prüfen. Solche Prüfungen bieten dem Analytiker keine besonderen Schwierigkeiten.

Extracttabelle für Würze und Bier.

Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in		Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in		Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in	
	100 g dieser Würze	100 ccm dieser Würze		100 g dieser Würze	100 ccm dieser Würze		100 g dieser Würze	100 ccm dieser Würze
g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0000	0,00	0,00	1,0044	1,15	1,16	1,0088	2,28	2,30
1,0001	0,03	0,03	1,0045	1,18	1,19	1,0089	2,30	2,32
1,0002	0,05	0,05	1,0046	1,21	1,22	1,0090	2,33	2,35
1,0003	0,08	0,08	1,0047	1,23	1,24	1,0091	2,35	2,37
1,0004	0,10	0,10	1,0048	1,26	1,27	1,0092	2,38	2,40
1,0005	0,13	0,13	1,0049	1,29	1,30	1,0093	2,41	2,43
1,0006	0,16	0,16	1,0050	1,31	1,32	1,0094	2,43	2,45
1,0007	0,18	0,18	1,0051	1,34	1,35	1,0095	2,46	2,48
1,0008	0,21	0,21	1,0052	1,36	1,37	1,0096	2,48	2,50
1,0009	0,24	0,24	1,0053	1,39	1,40	1,0097	2,51	2,53
1,0010	0,26	0,26	1,0054	1,41	1,42	1,0098	2,53	2,55
1,0011	0,29	0,29	1,0055	1,44	1,45	1,0099	2,56	2,59
1,0012	0,31	0,31	1,0056	1,46	1,47	1,0100	2,58	2,61
1,0013	0,34	0,34	1,0057	1,49	1,50	1,0101	2,61	2,64
1,0014	0,37	0,37	1,0058	1,51	1,52	1,0102	2,64	2,67
1,0015	0,39	0,39	1,0059	1,54	1,55	1,0103	2,66	2,69
1,0016	0,42	0,42	1,0060	1,56	1,57	1,0104	2,69	2,72
1,0017	0,45	0,45	1,0061	1,59	1,60	1,0105	2,71	2,74
1,0018	0,47	0,47	1,0062	1,62	1,63	1,0106	2,74	2,77
1,0019	0,50	0,50	1,0063	1,64	1,65	1,0107	2,76	2,79
1,0020	0,52	0,52	1,0064	1,67	1,68	1,0108	2,79	2,82
1,0021	0,55	0,55	1,0065	1,69	1,70	1,0109	2,82	2,85
1,0022	0,58	0,58	1,0066	1,72	1,73	1,0110	2,84	2,87
1,0023	0,60	0,60	1,0067	1,74	1,75	1,0111	2,87	2,90
1,0024	0,63	0,63	1,0068	1,77	1,78	1,0112	2,89	2,92
1,0025	0,66	0,66	1,0069	1,79	1,80	1,0113	2,92	2,95
1,0026	0,68	0,68	1,0070	1,82	1,83	1,0114	2,94	2,97
1,0027	0,71	0,71	1,0071	1,84	1,85	1,0115	2,97	3,00
1,0028	0,73	0,73	1,0072	1,87	1,88	1,0116	2,99	3,02
1,0029	0,76	0,76	1,0073	1,90	1,91	1,0117	3,02	3,06
1,0030	0,79	0,79	1,0074	1,92	1,93	1,0118	3,05	3,09
1,0031	0,81	0,81	1,0075	1,95	1,96	1,0119	3,07	3,11
1,0032	0,84	0,84	1,0076	1,97	1,98	1,0120	3,10	3,14
1,0033	0,87	0,87	1,0077	2,00	2,02	1,0121	3,12	3,16
1,0034	0,89	0,89	1,0078	2,02	2,04	1,0122	3,15	3,19
1,0035	0,92	0,92	1,0079	2,05	2,07	1,0123	3,17	3,21
1,0036	0,94	0,94	1,0080	2,07	2,09	1,0124	3,20	3,24
1,0037	0,97	0,97	1,0081	2,10	2,12	1,0125	3,23	3,27
1,0038	1,00	1,00	1,0082	2,12	2,14	1,0126	3,25	3,29
1,0039	1,02	1,02	1,0083	2,15	2,17	1,0127	3,28	3,32
1,0040	1,05	1,05	1,0084	2,17	2,19	1,0128	3,30	3,34
1,0041	1,08	1,08	1,0085	2,20	2,22	1,0129	3,33	3,37
1,0042	1,10	1,10	1,0086	2,23	2,25	1,0130	3,35	3,39
1,0043	1,13	1,13	1,0087	2,25	2,27	1,0131	3,38	3,42

Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in		Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in		Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in	
	100 g dieser Würze	100 ccm dieser Würze		100 g dieser Würze	100 ccm dieser Würze		100 g dieser Würze	100 ccm dieser Würze
g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0132	3,41	3,46	1,0182	4,71	4,80	1,0232	5,99	6,13
1,0133	3,43	3,48	1,0183	4,74	4,83	1,0233	6,02	6,16
1,0134	3,46	3,51	1,0184	4,77	4,86	1,0234	6,04	6,18
1,0135	3,48	3,53	1,0185	4,79	4,88	1,0235	6,07	6,21
1,0136	3,51	3,56	1,0186	4,82	4,91	1,0236	6,09	6,23
1,0137	3,54	3,59	1,0187	4,85	4,94	1,0237	6,11	6,25
1,0138	3,56	3,61	1,0188	4,88	4,97	1,0238	6,14	6,29
1,0139	3,59	3,64	1,0189	4,90	4,99	1,0239	6,16	6,31
1,0140	3,61	3,66	1,0190	4,93	5,02	1,0240	6,19	6,34
1,0141	3,64	3,69	1,0191	4,96	5,05	1,0241	6,21	6,36
1,0142	3,66	3,71	1,0192	4,98	5,08	1,0242	6,24	6,39
1,0143	3,69	3,74	1,0193	5,01	5,11	1,0243	6,26	6,41
1,0144	3,72	3,77	1,0194	5,04	5,14	1,0244	6,29	6,44
1,0145	3,74	3,79	1,0195	5,06	5,16	1,0245	6,31	6,46
1,0146	3,77	3,83	1,0196	5,09	5,19	1,0246	6,34	6,50
1,0147	3,79	3,85	1,0197	5,12	5,22	1,0247	6,36	6,52
1,0148	3,82	3,88	1,0198	5,15	5,25	1,0248	6,39	6,55
1,0149	3,85	3,91	1,0190	5,17	5,27	1,0249	6,41	6,57
1,0150	3,87	3,93	1,0200	5,20	5,30	1,0250	6,44	6,60
1,0151	3,90	3,96	1,0201	5,23	5,34	1,0251	6,47	6,63
1,0152	3,92	3,98	1,0202	5,25	5,36	1,0252	6,50	6,66
1,0153	3,95	4,01	1,0203	5,28	5,39	1,0253	6,52	6,68
1,0154	3,97	4,03	1,0204	5,30	5,41	1,0254	6,55	6,72
1,0155	4,00	4,06	1,0205	5,33	5,44	1,0255	6,58	6,75
1,0156	4,03	4,09	1,0206	5,35	5,46	1,0256	6,61	6,78
1,0157	4,05	4,11	1,0207	5,38	5,49	1,0257	6,63	6,80
1,0158	4,08	4,14	1,0208	5,40	5,51	1,0258	6,66	6,83
1,0159	4,10	4,17	1,0209	5,43	5,54	1,0259	6,69	6,86
1,0160	4,13	4,20	1,0210	5,45	5,56	1,0260	6,71	6,88
1,0161	4,16	4,23	1,0211	5,48	5,60	1,0261	6,74	6,92
1,0162	4,18	4,25	1,0212	5,50	5,62	1,0262	6,77	6,95
1,0163	4,21	4,28	1,0213	5,53	5,65	1,0263	6,80	6,98
1,0164	4,23	4,30	1,0214	5,55	5,67	1,0264	6,82	7,00
1,0165	4,26	4,33	1,0215	5,57	5,69	1,0265	6,85	7,03
1,0166	4,28	4,35	1,0216	5,60	5,72	1,0266	6,88	7,06
1,0167	4,31	4,38	1,0217	5,62	5,74	1,0267	6,91	7,09
1,0168	4,34	4,41	1,0218	5,65	5,77	1,0268	6,93	7,12
1,0169	4,36	4,43	1,0219	5,67	5,79	1,0269	6,96	7,15
1,0170	4,39	4,46	1,0220	5,70	5,83	1,0270	6,99	7,18
1,0171	4,42	4,50	1,0221	5,72	5,85	1,0271	7,01	7,20
1,0172	4,44	4,52	1,0222	5,75	5,88	1,0272	7,04	7,23
1,0173	4,47	4,55	1,0223	5,77	5,90	1,0273	7,07	7,26
1,0174	4,50	4,58	1,0224	5,80	5,93	1,0274	7,10	7,29
1,0175	4,53	4,61	1,0225	5,82	5,95	1,0275	7,12	7,32
1,0176	4,55	4,63	1,0226	5,84	5,97	1,0276	7,15	7,35
1,0177	4,58	4,66	1,0227	5,87	6,00	1,0277	7,18	7,38
1,0178	4,61	4,69	1,0228	5,89	6,02	1,0278	7,21	7,41
1,0179	4,63	4,71	1,0229	5,92	6,06	1,0279	7,23	7,43
1,0180	4,66	4,74	1,0230	5,94	6,08	1,0280	7,26	7,46
1,0181	4,69	4,77	1,0231	5,97	6,11	1,0281	7,28	7,48

Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in dieser Würze		Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in dieser Würze		Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in dieser Würze	
	100 g	100 ccm		100 g	100 ccm		100 g	100 ccm
g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0282	7,30	7,51	1,0332	8,45	8,73	1,0382	9,73	10,10
1,0283	7,33	7,54	1,0333	8,48	8,76	1,0383	9,76	10,13
1,0284	7,35	7,56	1,0334	8,51	8,79	1,0384	9,78	10,16
1,0285	7,37	7,58	1,0335	8,53	8,82	1,0385	9,81	10,19
1,0286	7,39	7,60	1,0336	8,56	8,85	1,0386	9,83	10,21
1,0287	7,42	7,63	1,0337	8,59	8,88	1,0387	9,85	10,23
1,0288	7,44	7,65	1,0338	8,61	8,90	1,0388	9,88	10,26
1,0289	7,46	7,68	1,0339	8,64	8,93	1,0389	9,90	10,29
1,0290	7,48	7,70	1,0340	8,67	8,96	1,0390	9,92	10,31
1,0291	7,51	7,73	1,0341	8,70	9,00	1,0391	9,95	10,34
1,0292	7,53	7,75	1,0342	8,72	9,02	1,0392	9,97	10,36
1,0293	7,55	7,77	1,0343	8,75	9,05	1,0393	9,99	10,38
1,0294	7,57	7,79	1,0344	8,78	9,08	1,0394	10,02	10,41
1,0295	7,60	7,82	1,0345	8,80	9,10	1,0395	10,04	10,44
1,0296	7,62	7,85	1,0346	8,83	9,14	1,0396	10,06	10,46
1,0297	7,64	7,87	1,0347	8,86	9,17	1,0397	10,09	10,49
1,0298	7,66	7,89	1,0348	8,88	9,19	1,0398	10,11	10,51
1,0299	7,69	7,92	1,0349	8,91	9,22	1,0399	10,13	10,53
1,0300	7,71	7,94	1,0350	8,94	9,25	1,0400	10,16	10,57
1,0301	7,73	7,96	1,0351	8,97	9,28	1,0401	10,18	10,59
1,0302	7,75	7,98	1,0352	8,99	9,31	1,0402	10,20	10,61
1,0303	7,77	8,01	1,0353	9,02	9,34	1,0403	10,23	10,64
1,0304	7,80	8,04	1,0354	9,05	9,37	1,0404	10,25	10,66
1,0305	7,82	8,06	1,0355	9,07	9,39	1,0405	10,27	10,69
1,0306	7,84	8,08	1,0356	9,10	9,42	1,0406	10,30	10,72
1,0307	7,86	8,10	1,0357	9,13	9,46	1,0407	10,32	10,74
1,0308	7,89	8,13	1,0358	9,15	9,48	1,0408	10,35	10,77
1,0309	7,91	8,15	1,0359	9,18	9,51	1,0409	10,37	10,79
1,0310	7,93	8,18	1,0360	9,21	9,54	1,0410	10,40	10,83
1,0311	7,95	8,20	1,0361	9,24	9,57	1,0411	10,42	10,85
1,0312	7,98	8,23	1,0362	9,26	9,60	1,0412	10,45	10,88
1,0313	8,00	8,25	1,0363	9,29	9,63	1,0413	10,47	10,90
1,0314	8,02	8,27	1,0364	9,31	9,65	1,0414	10,50	10,93
1,0315	8,04	8,29	1,0365	9,34	9,68	1,0415	10,52	10,96
1,0316	8,07	8,33	1,0366	9,36	9,70	1,0416	10,55	10,99
1,0317	8,09	8,35	1,0367	9,38	9,72	1,0417	10,57	11,01
1,0318	8,11	8,37	1,0368	9,41	9,76	1,0418	10,60	11,04
1,0319	8,13	8,39	1,0369	9,43	9,78	1,0419	10,62	11,06
1,0320	8,16	8,42	1,0370	9,45	9,80	1,0420	10,65	11,10
1,0321	8,18	8,44	1,0371	9,48	9,83	1,0421	10 67	11,12
1,0322	8,20	8,46	1,0372	9,50	9,85	1,0422	10,70	11,15
1,0323	8,22	8,49	1,0373	9,52	9,88	1,0423	10,72	11,17
1,0324	8,25	8,52	1,0374	9,55	9,91	1,0424	10,75	11,21
1,0325	8,27	8,54	1,0375	9,57	9,93	1,0425	10,77	11,23
1,0326	8,29	8,56	1,0376	9,59	9,95	1,0426	10,80	11,26
1,0327	8,32	8,59	1,0377	9,62	9,98	1,0427	10,82	11,28
1,0328	8,34	8,61	1,0378	9,64	10,00	1,0428	10,85	11,31
1,0329	8,37	8,65	1,0379	9,66	10,03	1,0429	10,88	11,35
1,0330	8,40	8,68	1,0380	9,69	10,06	1,0430	10,90	11,37
1,0331	8,43	8,71	1,0381	9,71	10,08	1,0431	10,93	11,40

Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in dieser Würze		Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in dieser Würze		Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in dieser Würze	
	100 g	100 ccm		100 g	100 ccm		100 g	100 ccm
g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0432	10,95	11,42	1,0482	12,19	12,78	1,0532	13,41	14,12
1,0433	10,98	11,46	1,0483	12,21	12,80	1,0533	13,43	14,15
1,0434	11,00	11,48	1,0484	12,23	12,82	1,0534	13,46	14,18
1,0435	11,03	11,51	1,0485	12,26	12,85	1,0535	13,48	14,20
1,0436	11,05	11,53	1,0486	12,28	12,88	1,0536	13,51	14,23
1,0437	11,08	11,56	1,0487	12,31	12,91	1,0537	13,53	14,26
1,0438	11,10	11,59	1,0488	12,33	12,93	1,0538	13,56	14,29
1,0439	11,13	11,62	1,0489	12,36	12,96	1,0539	13,58	14,31
1,0440	11,15	11,64	1,0490	12,38	12,99	1,0540	13,61	14,34
1,0441	11,18	11,67	1,0491	12,41	13,02	1,0541	13,63	14,37
1,0442	11,20	11,70	1,0492	12,43	13,04	1,0542	13,66	14,40
1,0443	11,23	11,73	1,0493	12,45	13,06	1,0543	13,68	14,42
1,0444	11,25	11,75	1,0494	12,48	13,10	1,0544	13,71	14,46
1,0445	11,28	11,78	1,0495	12,50	13,12	1,0545	13,73	14,48
1,0446	11,30	11,80	1,0496	12,53	13,15	1,0546	13,76	14,51
1,0447	11,33	11,84	1,0497	12,55	13,17	1,0547	13,78	14,53
1,0448	11,35	11,86	1,0498	12,58	13,21	1,0548	13,81	14,57
1,0449	11,38	11,89	1,0499	12,60	13,23	1,0549	13,83	14,59
1,0450	11,40	11,91	1,0500	12,63	13,26	1,0550	13,86	14,62
1,0451	11,43	11,95	1,0501	12,65	13,28	1,0551	13,88	14,64
1,0452	11,45	11,97	1,0502	12,67	13,31	1,0552	13,91	14,68
1,0453	11,48	12,00	1,0503	12,70	13,34	1,0553	13,93	14,70
1,0454	11,50	12,02	1,0504	12,72	13,36	1,0554	13,96	14,73
1,0455	11,53	12,05	1,0505	12,75	13,39	1,0555	13,98	14,76
1,0456	11,55	12,08	1,0506	12,77	13,42	1,0556	14,01	14,79
1,0457	11,57	12,10	1,0507	12,80	13,45	1,0557	14,03	14,81
1,0458	11,60	12,13	1,0508	12,82	13,47	1,0558	14,06	14,84
1,0459	11,62	12,15	1,0509	12,85	13,50	1,0559	14,08	14,87
1,0460	11,65	12,19	1,0510	12,87	13,53	1,0560	14,11	14,90
1,0461	11,67	12,21	1,0511	12,90	13,56	1,0561	14,13	14,92
1,0462	11,70	12,24	1,0512	12,92	13,58	1,0562	14,16	14,96
1,0463	11,72	12,26	1,0513	12,94	13,60	1,0563	14,18	14,98
1,0464	11,75	12,30	1,0514	12,97	13,64	1,0564	14,21	15,01
1,0465	11,77	12,32	1,0515	12,99	13,66	1,0565	14,23	15,03
1,0466	11,79	12,34	1,0516	13,02	13,69	1,0566	14,26	15,07
1,0467	11,82	12,37	1,0517	13,04	13,71	1,0567	14,28	15,09
1,0468	11,84	12,39	1,0518	13,07	13,75	1,0568	14,31	15,12
1,0469	11,87	12,43	1,0519	13,09	13,77	1,0569	14,33	15,15
1,0470	11,89	12,45	1,0520	13,12	13,80	1,0570	14,36	15,18
1,0471	11,92	12,48	1,0521	13,14	13,82	1,0571	14,38	15,20
1,0472	11,94	12,50	1,0522	13,16	13,85	1,0572	14,41	15,23
1,0473	11,97	12,54	1,0523	13,19	13,88	1,0573	14,44	15,27
1,0474	11,99	12,56	1,0524	13,21	13,90	1,0574	14,46	15,29
1,0475	12,01	12,58	1,0525	13,24	13,94	1,0575	14,49	15,32
1,0476	12,04	12,61	1,0526	13,26	13,96	1,0576	14,52	15,36
1,0477	12,06	12,64	1,0527	13,29	13,99	1,0577	14,54	15,38
1,0478	12,09	12,67	1,0528	13,31	14,01	1,0578	14,57	15,41
1,0479	12,11	12,69	1,0529	13,34	14,05	1,0579	14,59	15,43
1,0480	12,14	12,72	1,0530	13,36	14,07	1,0580	14,62	15,47
1,0481	12,16	12,74	1,0531	13,38	14,09	1,0581	14,65	15,50

Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze	100 ccm dieser Würze	Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze	100 ccm dieser Würze	Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze	100 ccm dieser Würze
g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0582	14,67	15,52	1,0632	15,85	16,85	1,0682	17,03	18,19
1,0583	14,70	15,56	1,0633	15,87	16,87	1,0683	17,06	18,23
1,0584	14,73	15,59	1,0634	15,89	16,90	1,0684	17,08	18,25
1,0585	14,75	15,61	1,0635	15,92	16,93	1,0685	17,11	18,28
1,0586	14,78	15,65	1,0636	15,94	16,95	1,0686	17,13	18,31
1,0587	14,81	15,68	1,0637	15,96	16,98	1,0687	17,16	18,34
1,0588	14,83	15,70	1,0638	15,98	17,00	1,0688	17,18	18,36
1,0589	14,86	15,74	1,0639	16,01	17,03	1,0689	17,21	18,40
1,0590	14,89	15,77	1,0640	16,03	17,06	1,0690	17,23	18,42
1,0591	14,91	15,79	1,0641	16,05	17,08	1,0691	17,25	18,44
1,0592	14,94	15,82	1,0642	16,07	17,10	1,0692	17,28	18,48
1,0593	14,96	15,85	1,0643	16,09	17,12	1,0693	17,30	18,50
1,0594	14,99	15,88	1,0644	16,12	17,16	1,0694	17,33	18,53
1,0595	15,02	15,91	1,0645	16,14	17,18	1,0695	17,35	18,56
1,0596	15,04	15,94	1,0646	16,16	17,20	1,0696	17,38	18,59
1,0597	15,07	15,97	1,0647	16,18	17,23	1,0697	17,40	18,61
1,0598	15,09	15,99	1,0648	16,21	17,26	1,0698	17,43	18,65
1,0599	15,11	16,02	1,0649	16,23	17,28	1,0699	17,45	18,67
1,0600	15,14	16,05	1,0650	16,25	17,31	1,0700	17,48	18,70
1,0601	15,16	16,07	1,0651	16,27	17,33	1,0701	17,50	18,73
1,0602	15,18	16,09	1,0652	16,30	17,36	1,0702	17,52	18,75
1,0603	15,20	16,12	1,0653	16,32	17,39	1,0703	17,54	18,77
1,0604	15,23	16,15	1,0654	16,35	17,42	1,0704	17,57	18,81
1,0605	15,25	16,17	1,0655	16,37	17,44	1,0705	17,59	18,83
1,0606	15,27	16,20	1,0656	16,40	17,48	1,0706	17,61	18,85
1,0607	15,29	16,22	1,0657	16,42	17,50	1,0707	17,63	18,88
1,0608	15,31	16,24	1,0658	16,45	17,53	1,0708	17,66	18,91
1,0609	15,34	16,27	1,0659	16,47	17,56	1,0709	17,68	18,93
1,0610	15,36	16,30	1,0660	16,50	17,59	1,0710	17,70	18,96
1,0611	15,38	16,32	1,0661	16,52	17,61	1,0711	17,72	18,98
1,0612	15,40	16,34	1,0662	16,54	17,63	1,0712	17,75	19,01
1,0613	15,43	16,38	1,0663	16,57	17,67	1,0713	17,77	19,04
1,0614	15,45	16,40	1,0664	16,59	17,69	1,0714	17,79	19,06
1,0615	15,47	16,42	1,0665	16,62	17,73	1,0715	17,81	19,08
1,0616	15,49	16,44	1,0666	16,64	17,75	1,0716	17,84	19,12
1,0617	15,52	16,48	1,0667	16,67	17,78	1,0717	17,86	19,14
1,0618	15,54	16,50	1,0668	16,69	17,80	1,0718	17,88	19,16
1,0619	15,56	16,52	1,0669	16,72	17,84	1,0719	17,90	19,19
1,0620	15,58	16,55	1,0670	16,74	17,86	1,0720	17,93	19,22
1,0621	15,60	16,57	1,0671	16,76	17,88	1,0721	17,95	19,24
1,0622	15,63	16,60	1,0672	16,79	17,92	1,0722	17,97	19,27
1,0623	15,65	16,62	1,0673	16,81	17,94	1,0723	17,99	19,29
1,0624	15,67	16,64	1,0674	16,84	17,98	1,0724	18,02	19,32
1,0625	15,69	16,66	1,0675	16,86	18,00	1,0725	18,04	19,35
1,0626	15,72	16,70	1,0676	16,89	18,03	1,0726	18,06	19,37
1,0627	15,74	16,73	1,0677	16,91	18,05	1,0727	18,08	19,39
1,0628	15,76	16,75	1,0678	16,94	18,09	1,0728	18,11	19,43
1,0629	15,78	16,77	1,0679	16,96	18,11	1,0729	18,13	19,45
1,0630	15,80	16,80	1,0680	16,99	18,15	1,0730	18,15	19,47
1,0631	15,83	16,83	1,0681	17,01	18,17	1,0731	18,17	19,50

Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extractgehalt in 100 ccm dieser Würze	Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extractgehalt in 100 ccm dieser Würze	Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extractgehalt in 100 ccm dieser Würze
g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0732	18,20	19,53	1,0765	18,91	20,36	1,0797	19,60	21,16
1,0733	18,22	19,55	1,0766	18,93	20,38	1,0798	19,63	21,20
1,0734	18,24	19,58	1,0767	18,95	20,40	1,0799	19,65	21,22
1,0735	18,26	19,60	1,0768	18,97	20,43	1,0800	19,67	21,24
1,0736	18,29	19,64	1,0769	19,00	20,46	1,0801	19,70	21,28
1,0737	18,31	19,66	1,0770	19,02	20,48	1,0802	19,72	21,30
1,0738	18,33	19,68	1,0771	19,04	20,51	1,0803	19,74	21,33
1,0739	18,35	19,71	1,0772	19,06	20,53	1,0804	19,77	21,36
1,0740	18,38	19,74	1,0773	19,08	20,55	1,0805	19,79	21,38
1,0741	18,40	19,76	1,0774	19,10	20,58	1,0806	19,81	21,41
1,0742	18,42	19,79	1,0775	19,12	20,60	1,0807	19,84	21,43
1,0743	18,44	19,81	1,0776	19,14	20,63	1,0808	19,86	21,46
1,0744	18,47	19,84	1,0777	19,17	20,66	1,0809	19,88	21,49
1,0745	18,49	19,87	1,0778	19,19	20,68	1,0810	19,91	21,52
1,0746	18,51	19,89	1,0779	19,21	20,71	1,0811	19,93	21,55
1,0747	18,53	19,91	1,0780	19,23	20,73	1,0812	19,96	21,58
1,0748	18,55	19,94	1,0781	19,25	20,75	1,0813	19,98	21,60
1,0749	18,57	19,96	1,0782	19,27	20,78	1,0814	20,00	21,63
1,0750	18,59	19,98	1,0783	19,29	20,80	1,0815	20,03	21,66
1,0751	18,62	20,02	1,0784	19,31	20,82	1,0816	20,05	21,69
1,0752	18,64	20,04	1,0785	19,33	20,85	1,0817	20,07	21,71
1,0753	18,66	20,07	1,0786	19,36	20,88	1,0818	20,10	21,74
1,0754	18,68	20,09	1,0787	19,38	20,90	1,0819	20,12	21,77
1,0755	18,70	20,11	1,0788	19,40	20,93	1,0820	20,14	21,79
1,0756	18,72	20,14	1,0789	19,42	20,95	1,0821	20,17	21,83
1,0757	18,74	20,16	1,0790	19,44	20,98	1,0822	20,19	21,85
1,0758	18,76	20,18	1,0791	19,46	21,00	1,0823	20,21	21,87
1,0759	18,78	20,21	1,0792	19,49	21,03	1,0824	20,24	21,91
1,0760	18,81	20,24	1,0793	19,51	21,06	1,0825	20,26	21,93
1,0761	18,83	20,26	1,0794	19,53	21,08	1,0826	20,28	21,96
1,0762	18,85	20,29	1,0795	19,56	21,11	1,0827	20,31	21,99
1,0763	18,87	20,31	1,0796	19,58	21,14	1,0828	20,33	22,01
1,0764	18,89	20,33						

XV.

Spiritus (und Presshefe).

Uebersicht[1]). Bei sämmtlichen Rohstoffen ist zwischen den alkoholbildenden und den hefebildenden Bestandtheilen zu unterscheiden. Nach diesem Princip ist im Folgenden die Untersuchung 1) der Zuckerrüben, 2) der Melasse, 3) der Kartoffeln, 4) der Körnerfrüchte, 5) des Malzes beschrieben.

Im Betriebe unterliegen gleichfalls die alkoholbildenden Stoffe, ferner die Zersetzungsproducte derselben (Alkohol, Säure, Diastase), endlich die hefebildenden einer, wenn auch nicht regelmässigen, Prüfung. Von Wichtigkeit ist unter Umständen die mikroskopische Untersuchung der Maischen.

Von den Erzeugnissen werden der Spiritus auf die Stärke und den Gehalt an Fuselöl, die Presshefe, abgesehen von der äusseren Beschaffenheit, auf Gährkraft, die Schlempe auf Futterwerth und event. auf Alkohol, das Fuselöl nicht weiter untersucht.

Rohstoffe. I. Alkoholbildende Stoffe. *Uebersicht.* Wesentlich in Betracht kommen Bestimmungen von Rohrzucker in den Zuckerrüben und der Melasse, und von Stärke in den Kartoffeln und Körnerfrüchten.

1) *Zuckerrüben* (s. Zuckerfabrikation S. 721).

2) *Melasse.* Uebersicht. Die Melasse wird verkauft nach dem specifischen Gewicht durch Spindelung mit dem Beaumé-Aräometer (vergl. Zuckerfabrikation S. 784). Auf den Gehalt an Zucker und event. auf Schwergährigkeit wird sie durch directe Anstellung einer Gährung untersucht.

Gehalt an Zucker. 100 g Melasse werden auf 1 l verdünnt, davon 500 ccm mit Weinsäure leicht angesäuert und mit 25 g guter stärkefreier Presshefe zur Gährung bei 30° C. gestellt. Nach vollendeter Gäh-

[1]) Als Quellen wurden benutzt: Märcker, Handbuch der Spiritusfabrikation, II. Aufl.; Zeitschrift für Spiritusindustrie; beide, Berlin bei Wiegandt, Hempel & Parey.

rung (2 Tage) wird der so gebildete Alkohol durch Destillation (s. unten) bestimmt. 1 g Rohrzucker entwickelt bei totaler Vergährung 0,5 g Kohlensäure; man umgeht daher die Alkoholbestimmung, wenn man den Gährversuch in einer durch Chlorcalciumrohr geschlossenen, gewogenen Flasche vornimmt und den durch die entweichende Kohlensäure entstehenden Gewichtsverlust bestimmt.

Schwergährigkeit der Melassen. Diese wird nach Märcker und Neale verursacht durch einen Gehalt an freien Fettsäuren und an salpetriger Säure. Zur Bestimmung der ersteren destillirt man die mit Schwefelsäure angesäuerte, verdünnte Melasse, titrirt das Destillat und weist die Buttersäure durch den Geruch, Ameisensäure durch die Reduction alkalischer Silberlösung nach. Die salpetrige Säure wird durch Blaufärbung von Jodkaliumkleister nach Zusatz der stark angesäuerten Melasse erkannt.

Zur Nachweisung der Schwergährigkeit durch einen Gährversuch muss mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert werden und zwar soweit, dass die Maische 0,2° Säure enthält [1]).

3) *Kartoffeln.* Uebersicht. Die Ermittelung des Stärkemehlgehaltes erfolgt entweder durch Ueberführung des Stärkemehls in Dextrose und Bestimmung des letzteren durch Fehling'sche Lösung oder durch Ermittelung des specifischen Gewichts. Das letztere giebt den Stärkegehalt im Allgemeinen für die Praxis genügend genau an; doch sind Differenzen gegen den chemisch bestimmten Stärkegehalt bis zu 2 Proc. möglich.

Verfahren nach Märcker. Man löst die Stärke mit Wasser unter Hochdruck, invertirt mit Salzsäure und bestimmt den Zucker durch Reduction Fehling'scher Lösung. Man verfährt dabei folgendermaassen: 1 kg Kartoffeln werden in feine Scheiben geschnitten, getrocknet, lufttrocken gewogen und gemahlen. Von dem Pulver werden 3 g mit 50 ccm Wasser vier Stunden im Lintner'schen Druckfläschchen [2]) auf 140° C. erhitzt, nach dem Abkühlen auf 90° C. filtrirt, der Rückstand wird mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat, in einer Kochflasche auf rund 200 ccm gebracht, versetzt man mit 20 ccm käuflicher reiner Salzsäure und erhitzt drei Stunden im Wasserbade. Zur Entfernung der Salzsäure und reducirender „Nichtzuckerstoffe" wird nahezu mit Natronlauge neutralisirt — die Flüssigkeit muss sauer bleiben —, mit 10 ccm Bleiessig versetzt und auf 500 ccm aufgefüllt. Von dem Filtrat werden 200 ccm mit 50 ccm einprocentiger Schwefelsäure versetzt — zur Entfernung überschüssigen Bleies — und dann filtrirt. Von dem letzten Filtrat verwendet man endlich je 25 ccm zur Reduction Fehling'scher Lösung.

---

[1]) Siehe Märcker, Handbuch der Spiritusfabrikation, II. Aufl.

[2]) Siehe Capitel Bier, S. 820.

Bereitung der Fehling'schen Lösung. 35 g reines krystallisirtes Kupfersulfat einerseits und 125 g Kaliumhydroxyd mit 175 g Seignettesalz werden je zu 1 l aufgelöst, und beide Lösungen getrennt aufbewahrt.

Reduction. Hierzu werden 25 ccm Kupferlösung und 25 ccm der alkalischen Lösung in einem bei 100 ccm mit einer Marke versehenen Becherglase gemischt, mit der zu untersuchenden Zuckerlösung und darauf bis zur Marke mit destillirtem Wasser versetzt. Das Becherglas bringt man 20 Minuten in ein Wasserbad, filtrirt das ausgeschiedene Kupferoxydul schnell ab, wäscht mit kochendem Wasser aus, bringt das feuchte Filter in einen gewogenen Platintiegel, trocknet, verbrennt und glüht, reducirt das Kupferoxyd in dem mit Rose'schem Deckel versehenen Tiegel im Wasserstoffstrom in der Glühhitze, lässt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt. Von dem erhaltenen Gewicht ist die Filterasche abzuziehen, welche in der Weise bestimmt wird, dass man durch einige Filter der gewöhnlichen Grösse verdünnte heisse Fehling'sche Lösung (25 ccm Mischung + 75 ccm Wasser) filtrirt, auswäscht, die Filter verbrennt, wie oben reducirt und wägt.

Aus der gefundenen Menge Kupfer wird die entsprechende Menge Zucker durch Interpolation nach folgender Tabelle berechnet.

196,0	mg	reducirtes	Kupfer	entsprechen	111,1	mg	Dextrose
194,7	„	„	„	„	110,0	„	„
188,5	„	„	„	„	105,0	„	„
182,0	„	„	„	„	100,0	„	„
175,1	„	„	„	„	95,0	„	„
167,9	„	„	„	„	90,0	„	„
160,4	„	„	„	„	85,0	„	„
152,5	„	„	„	„	80,0	„	„
144,4	„	„	„	„	75,0	„	„
135,8	„	„	„	„	70,0	„	„
127,0	„	„	„	„	65,0	„	„
117,8	„	„	„	„	60,0	„	„
108,2	„	„	„	„	55,0	„	„
98,3	„	„	„	„	50,0	„	„

Man umgeht die Rechnung durch Uebertragung obiger Werthe als Coordinaten in ein Gradnetz von Millimeterpapier und Verbindung der betreffenden Punkte zu einer Curve. — 100 Thle. Dextrose entsprechen 90 Thln. Stärke.

Stärkebestimmung nach dem specifischen Gewicht der Kartoffeln. Folgende Tabelle[1]) giebt die Relation zwischen specifischem Gewicht, Trockensubstanz und Stärkegehalt der Kartoffeln nach Behrend, Märcker und Morgen.

[1]) Diese Tabelle ist zum Theil bereits im Capitel Rübenzucker, S. 812, mitgetheilt. Wir glauben dieselbe aber dennoch an dieser Stelle einfügen zu sollen, da das Gewicht der Kartoffeln in Wasser, was hier wesentlich, berücksichtigt worden ist.

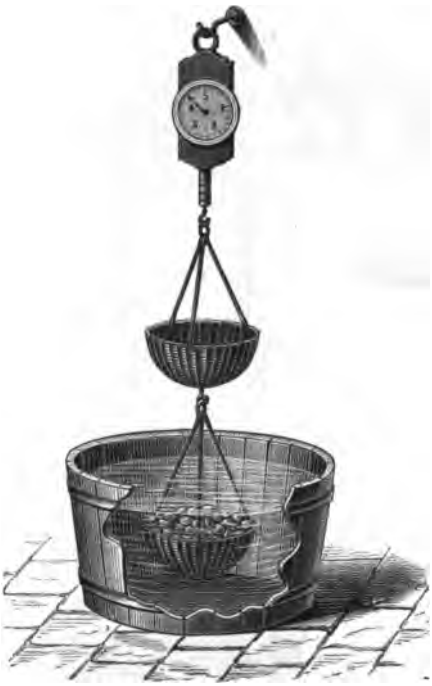
Tabelle zur Bestimmung des Stärke- und Trockengehalts der Kartoffeln nach dem specifischen Gewicht.

Gewicht von 500 g Kartoffeln in Wasser g	Specifisches Gewicht	Gehalt an Trockensubstanz Proc.	Gehalt an Stärkemehl Proc.	Gewicht von 500 g Kartoffeln in Wasser g	Specifisches Gewicht	Gehalt an Trockensubstanz Proc.	Gehalt an Stärkemehl Proc.
375	1,080	19,7	13,9	535	1,120	28,3	22,5
380	1,081	19,9	14,1	540	1,121	28,5	22,7
385	1,083	20,3	14,5	545	1,123	28,9	23,1
390	1,084	20,5	14,7	550	1,124	29,1	23,3
395	1,086	20,9	15,1	555	1,125	29,3	23,5
400	1,087	21,2	15,4	560	1,126	29,5	23,7
405	1,088	21,4	15,6	565	1,127	29,8	24,0
410	1,089	21,6	15,8	570	1,129	30,2	24,4
415	1,091	22,0	16,2	575	1,130	30,4	24,6
420	1,092	22,2	16,4	580	1,131	30,6	24,8
425	1,093	22,4	16,6	585	1,132	30,8	25,0
430	1,094	22,7	16,9	590	1,134	31,3	25,5
435	1,095	22,9	17,1	595	1,135	31,5	25,7
440	1,097	23,3	17,5	600	1,136	31,7	25,9
445	1,098	23,5	17,7	605	1,138	32,1	26,3
450	1,099	23,7	17,9	610	1,139	32,3	26,5
455	1,100	24,0	18,2	615	1,140	32,5	26,7
460	1,101	24,2	18,4	620	1,142	33,0	27,2
465	1,102	24,4	18,6	625	1,143	33,2	27,4
470	1,104	24,8	19,0	630	1,144	33,4	27,6
475	1,105	25,0	19,2	635	1,146	33,8	28,0
480	1,106	25,2	19,4	640	1,147	34,1	28,3
485	1,107	25,5	19,7	645	1,148	34,3	28,5
490	1,109	25,9	20,1	650	1,149	34,5	28,7
495	1,110	26,1	20,3	655	1,151	34,9	29,1
500	1,111	26,3	20,5	660	1,152	35,1	29,3
505	1,112	26,5	20,7	665	1,153	35,4	29,6
510	1,113	26,7	20,9	670	1,155	35,8	30,0
515	1,114	26,9	21,1	675	1,156	36,0	30,2
520	1,115	27,2	21,4	680	1,157	36,2	30,4
525	1,117	27,4	21,6	685	1,159	36,4	30,6
530	1,119	28,0	22,2				

Als Apparate zur Bestimmung des specifischen Gewichts empfehlen sich die folgenden:

a) Die Hurtzig'sche[1]) und noch mehr die Reimann'sche[2]) Kartoffelwage. Erstere (Fig. 161) ist eine Federwage, letztere (Fig. 162, S. 862) eine Decimalwage; beide bestehen aus zwei über einander hängenden Drahtkörben, von welchen der untere ganz in reinem Wasser hängt, der obere in der Luft. Bei Ausführung der Bestimmung werden in dem oberen Korb 5 kg Kartoffeln abgewogen, darauf in den unteren Korb

Fig. 161.



gebracht und nach Entfernung der Luftblasen durch Umschütteln wieder gewogen. Aus dem Gewichtsverlust berechnet sich das specifische Gewicht. In obiger Tabelle ist zur Vermeidung der Rechnung direct das Gewicht von 5 kg Kartoffeln unter Wasser angegeben und das entsprechende specifische Gewicht etc. daneben.

b) Das Aräometer (Krocker's Kartoffelprober). Bei Benutzung des letzteren werden 20 Kartoffeln abgezählt, und in ein 3 l fassendes

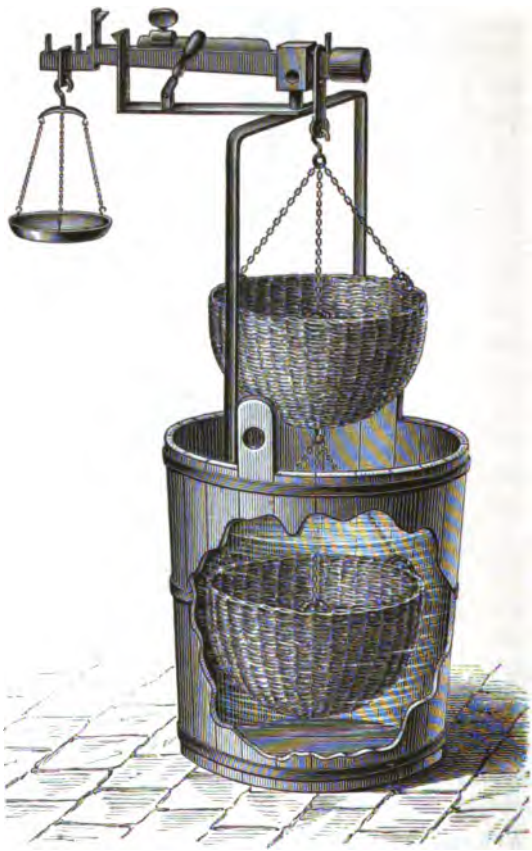
[1]) Zu beziehen durch Ad. Hurtzig, Hannover.

[2]) Zu beziehen durch den Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland. Berlin, Invalidenstrasse 42. Dieser Verein liefert sämmtliche für die Spiritusfabrikation nothwendigen Controlapparate.

Gefäss gegeben; man fügt so lange Wasser und concentrirte Kochsalzlösung zu, bis 10 Kartoffeln an die Oberfläche gehoben sind. Die Salzlösung hat dann das mittlere specifische Gewicht der Kartoffeln; zur Feststellung des letzteren dient das Aräometer.

Zur Erzielung von in der Praxis brauchbaren Resultaten ist eine grosse Probe (5 kg) nothwendig, so dass aus diesem Grunde Krocker's Methode nur als Nothbehelf angesehen werden kann. Auch schon deshalb, weil die Salzlösung nur dann das mittlere specifische Gewicht angiebt, wenn die verwendeten Kartoffeln alle dieselbe Grösse haben.

Fig. 162.



4) *Körnerfrüchte.* Balling's Methode. (Zu vergleichenden Untersuchungen ausreichend.) 50 g des fein gemahlenen Kornes werden mit 50 ccm eines kalt bereiteten Malzextrates (100 g Trockenmalz 2 Stunden mit 1 l Wasser unter Umschütteln stehen lassen) langsam auf 60° C.

erwärmt, in einer halben Stunde unter Umrühren auf 70° C. und endlich zum Kochen gebracht. Nach der Abkühlung wird auf 500 ccm aufgefüllt, filtrirt und das Filtrat mit dem Saccharometer [1]) geprüft. Von dieser Anzeige ist der Antheil, welcher durch den Malzauszug bedingt wird, abzuziehen.

Inversion. Zur genaueren Bestimmung ist die Inversion der Stärke mit Salzsäure, und die Bestimmung des gebildeten Zuckers mit Fehling'scher Lösung erforderlich. Das Verfahren gestaltet sich genau so, wie bei den Kartoffeln beschrieben, doch verhält sich das Stärkemehl der Körnerfrüchte widerstandsfähiger gegen die Einwirkung des Wassers bei Hochdruck. Es ist deshalb erforderlich, das zu untersuchende Korn höchst fein (zu Mehl) zu vermahlen. Man kann die Wirkung des Wassers durch Zusatz sehr geringer Mengen von Milchsäure (10 ccm einprocentige Milchsäure auf 100 ccm Wasser) unterstützen.

5) *Malz.* Bezüglich der Untersuchung desselben verweisen wir auf Capitel „Bier". Zur Bestimmung der bei der Spiritusfabrikation wichtigsten Bestandtheile, der Diastase, ist eine praktische Methode noch nicht gefunden. Vorschläge, siehe Baswitz, Zeitschrift für Spiritusindustrie 1879, S. 321; Kjeldahl, Mittheilungen des Karlsberger Laboratorium, Heft 2.

II. Hefebildende Stoffe. *Uebersicht.* Für die Hefebildung sind (bei allen Rohstoffen) ausser den Zucker- und Aschenbestandtheilen (wesentlich Kalium und Phosphorsäure) die stickstoffhaltigen Stoffe wichtig.

Stickstoffhaltige Bestandtheile. Uebersicht. Die Trennung der Proteïnstoffe nach den Angaben von Ritthausen u. A. ist bisher ohne Bedeutung geblieben. Man bestimmt daher: 1) den Gesammtstickstoff durch Verbrennung nach Will-Varrentrapp's Methode, und rechnet die erhaltene Zahl durch Multiplication mit dem Factor 6,25 in „Rohproteïn" um; 2) den löslichen Antheil.

Bestimmung der löslichen Bestandtheile. 50 g des fein gemahlenen Kornes werden mit wenig Wasser zu einem dicken Brei gemaischt, auf 500 ccm verdünnt, vier Stunden bei 50° C. im Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten auf 1 l gefüllt. Von dem Filtrat werden 50 ccm in einem Hoffmeister'schen Schälchen (Glasschale aus sehr dünnem Glas, welche nach dem Trocknen der Substanz mit dieser gemeinschaftlich gepulvert wird) eingedampft und mit Natronkalk verbrannt.

Betrieb. I. Alkoholbildende Stoffe.

a) *In süsser Maische.* Uebersicht. Falls nicht Würzen zur Gährung gestellt werden, besteht die Maische aus den durch den Dämpf- und Maischact in Lösung gebrachten Bestandtheilen und dem ungelösten Rückstand, den Trebern.

[1]) Siehe unten.

Treber. Diese sind auf unaufgeschlossene Stärke zu untersuchen.

Mechanische Untersuchung. Zunächst überzeugt man sich von dem Grade der Zerkleinerung, indem man aus $^1/_2$ l Maische auf einem Sieb von 1 mm Maschenweite mit Wasser die feineren Theile auswäscht. Auf dem Siebe bleiben die gröberen Stücke zurück, aus welchen man unzerkleinerte Kartoffelstücke sowie Malzkörner etc. aussucht.

Sodann ist der feinere Antheil auf Stärkemehl zu untersuchen. Zu dem Behufe drückt man eine Probe der süssen Maische durch einen gestrickten Baumwollenbeutel, fängt das Filtrat in einem Saccharometercylinder auf und lässt eine Stunde zum Absetzen stehen. Die klare Lösung wird abgegossen, der am Boden befindliche Rückstand mit Jod untersucht; derselbe darf sich nur schwach blau färben.

Chemische Untersuchung. Hierzu werden 1000 g Maische — es ist wesentlich, dass man für eine richtige Durchschnittsprobe Sorge trägt — abgewogen, in eine etwa 10 l fassende Flasche gespült und nun durch Auffüllen mit Wasser, kräftiges Umschütteln, Absitzenlassen und Abheben der absolut klaren Flüssigkeit von dem löslichen Antheil befreit. Nach zehnmaligem Auswaschen wird der Rückstand quantitativ auf ein Filter gebracht, gut abtropfen gelassen, darauf wird das nasse Filter auf eine dicke Lage Löschpapier glatt ausgebreitet, der Rückstand mit einem Porcellanspatel vollständig in eine gewogene Glasschale gebracht und bei 100° C. vollständig getrocknet, alsdann 12 Stunden sich selbst überlassen und alsdann lufttrocken gewogen. Der lufttrockne Rückstand wird nun gemahlen und zur Untersuchung auf Stärke genau so behandelt, wie oben für Kartoffeln und Körnerfrüchte beschrieben ist.

Der lösliche Theil der Maische. *Aräometrische Ermittelung des Gehaltes an gelöster Stärke, bezw. an Zucker.* Man verwendet hierzu das Balling'sche Saccharometer, welches Gewichtsprocente Zucker angiebt und basirt ist auf das specifische Gewicht reiner Rohrzuckerlösung nach folgender Tabelle [1]). In der Melassebrennerei benutzt man häufig die Beaumé'sche Spindel; zur Orientirung folgt hier die Vergleichung der Saccharometergrade nach Balling, mit dem specifischen Gewicht und Graden Beaumé. (Nach Stammer's Brennerei-Kalender, Berlin bei Wiegandt, Hempel & Parey.)

---

[1]) Diese Tabelle ist abgekürzt bereits im Capitel Rübenzucker, S. 694 ff. mitgetheilt. Wir glauben dieselbe dennoch an dieser Stelle unverkürzt einschieben zu müssen.

Uebertragung von Zehntelprocenten Zucker von 0 bis 25 Proc. und von 75 bis 86 Proc. in specifisches Gewicht und Grade Beaumé.

Gewichtsprocente Zucker	Specifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprocente Zucker	Specifisches Gewicht	Grade Beaumé
0,0	1,000	0,0	3,2	1,013	1,8
0,1	1,000	0,06	3,3	1,013	1,8
0,2	1,001	0,11	3,4	1,013	1,9
0,3	1,001.	0,17	3,5	1,014	1,9
0,4	1,002	0,22	3,6	1,014	2,0
0,5	1,002	0,28	3,7	1,014	2,0
0,6	1,002	0,33	3,8	1,015	2,1
0,7	1,003	0,39	3,9	1,015	2,2
0,8	1,003	0,44	4,0	1,016	2,2
0,9	1,003	0,5	4,1	1,016	2,3
1,0	1,004	0,55	4,2	1,016	2,3
1,1	1,004	0,6	4,3	1,017	2,4
1,2	1,005	0,7	4,4	1,017	2,4
1,3	1,005	0,7	4,5	1,018	2,5
1,4	1,005	0,8	4,6	1,018	2,6
1,5	1,006	0,8	4,7	1,018	2,6
1,6	1,006	0,9	4,8	1,019	2,7
1,7	1,006	0,9	4,9	1,019	2,7
1,8	1,007	1,0	5,0	1,020	2,8
1,9	1,007	1,05	5,1	1,020	2,8
2,0	1,008	1,1	5,2	1,020	2,9
2,1	1,008	1,2	5,3	1,021	2,9
2,2	1,009	1,2	5,4	1,021	3,0
2,3	1,009	1,3	5,5	1,022	3,0
2,4	1,009	1,3	5,6	1,022	3,1
2,5	1,010	1,4	5,7	1,022	3,2
2,6	1,010	1,4	5,8	1,023	3,2
2,7	1,011	1,5	5,9	1,023	3,3
2,8	1,011	1,55	6,0	1,024	3,3
2,9	1,011	1,6	6,1	1,024	3,4
3,0	1,012	1,7	6,2	1,025	3,4
3,1	1,012	1,7	6,3	1,025	3,5

Gewichtsprocente Zucker	Specifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprocente Zucker	Specifisches Gewicht	Grade Beaumé
6,4	1,025	3,6	9,8	1,039	5,4
6,5	1,026	3,6	9,9	1,040	5,5
6,6	1,026	3,7			
6,7	1,027	3,7	10,0	1,040	5,55
6,8	1,027	3,8	10,1	1,040	5,6
6,9	1,027	3,8	10,2	1,041	5,7
7,0	1,028	3,9	10,3	1,041	5,7
7,1	1,028	3,9	10,4	1,042	5,8
7,2	1,029	4,0	10.5	1,042	5,8
7,3	1,029	4,1	10,6	1,043	5,9
7,4	1,029	4,1	10,7	1,043	5,9
7,5	1,030	4,2	10,8	1,043	6,0
7,6	1,030	4,2	10,9	1,044	6,05
7,7	1,031	4,3			
7,8	1,031	4,3	11,0	1,044	6,1
7,9	1,031	4,4	11,1	1,045	6,2
8,0	1,032	4,4	11,2	1,045	6,2
8,1	1,032	4,5	11,3	1,046	6,3
8,2	1,033	4,55	11,4	1,046	6,3
8,3	1,033	4,6	11,5	1,046	6,4
8,4	1,033	4,7	11,6	1,047	6,4
8,5	1,034	4,7	11,7	1,047	6,5
8,6	1,034	4,8	11,8	1,048	6,5
8,7	1,035	4,8	11,9	1,048	6,6
8,8	1,035	4,9	12,0	1,048	6,7
8,9	1,036	4,9	12,1	1,049	6,7
9,0	1,036	5,0	12,2	1,049	6,8
9,1	1,036	5,05	12,3	1,050	6,8
9,2	1,037	5,1	12,4	1,050	6,9
9,3	1,037	5,2	12,5	1,051	6,9
9,4	1,038	5,2	12,6	1,051	7,0
9,5	1,038	5,3	12,7	1,051	7,05
9,6	1,038	5,3	12,8	1,052	7,1
9,7	1,039	5,4	12,9	1,052	7,2

ewichts-procente Zucker	Specifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichts-procente Zucker	Specifisches Gewicht	Grade Beaumé
13,0	1,053	7,2	16,5	1,068	9,1
13,1	1,053	7,3	16,6	1,068	9,2
13,2	1,054	7,3	16,7	1,069	9,25
13,3	1,054	7,4	16,8	1,069	9,3
13,4	1,054	7,4	16,9	1,069	9,4
13,5	1,055	7,5	17,0	1,070	9,4
13,6	1,055	7,5	17,1	1,070	9,5
13,7	1,056	7,6	17,2	1,071	9,5
13,8	1,056	7,65	17,3	1,071	9,6
13,9	1,057	7,7	17,4	1,072	9,6
14,0	1,057	7,8	17,5	1,072	9,7
14,1	1,057	7,8	17,6	1,073	9,75
14,2	1,058	7,9	17,7	1,073	9,8
14,3	1,058	7,9	17,8	1,073	9,9
14,4	1,059	8,0	17,9	1,074	9,9
14,5	1,059	8,0	18,0	1,074	10,0
14,6	1,060	8,1	18,1	1,075	10,0
14,7	1,060	8,15	18,2	1,075	10,1
14,8	1,060	8,2	18,3	1,076	10,1
14,9	1,061	8,3	18,4	1,076	10,2
15,0	1,061	8,3	18,5	1,077	10,2
15,1	1,062	8,4	18,6	1,077	10,3
15,2	1,062	8,4	18,7	1,077	10,35
15,3	1,063	8,5	18,8	1,078	10,4
15,4	1,063	8,5	18,9	1,078	10,5
15,5	1,063	8,6	19,0	1,079	10,5
15,6	1,064	8,65	19,1	1,079	10,6
15,7	1,064	8,7	19,2	1,080	10,6
15,8	1,065	8,8	19,3	1,080	10,7
15,9	1,065	8,8	19,4	1,081	10,7
16,0	1,066	8,9	19,5	1,081	10,8
16,1	1,066	8,9	19,6	1,081	10,85
16,2	1,066	9,0	19,7	1,082	10,9
16,3	1,067	9,0	19,8	1,082	11,0
16,4	1,067	9,1	19,9	1,083	11,0

Gewichts-procente Zucker	Specifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichts-procente Zucker	Specifisches Gewicht	Grade Beaumé
20,0	1,083	11,1	23,5	1,099	13,0
20,1	1,084	11,1	23,6	1,100	13,0
20,2	1,084	11,2	23,7	1,100	13,1
20,3	1,085	11,2	23,8	1,100	13,15
20,4	1,085	11,3	23,9	1,101	13,2
20,5	1,085	11,3	24,0	1,101	13,3
20,6	1,086	11,4	24,1	1,102	13,3
20,7	1,086	11,45	24,2	1,102	13,4
20,8	1,087	11,5	24,3	1,103	13,4
20,9	1,087	11,6	24,4	1,103	13,5
21,0	1,088	11,6	24,5	1,104	13,5
21,1	1,088	11,7	24,6	1,104	13,6
21,2	1,089	11,7	24,7	1,105	13,6
21,3	1,089	11,8	24,8	1,105	13,7
21,4	1,090	11,8	24,9	1,106	13,75
21,5	1,090	11,9	25,0	1,106	13,8
21,6	1,090	11,95	25,1	1,106	13,9
21,7	1,091	12,0	25,2	1,107	13,9
21,8	1,091	12,05	25,3	1,107	14,0
21,9	1,092	12,1	25,4	1,108	14,0
22,0	1,092	12,2	25,5	1,108	14,1
22,1	1,093	12,2	25,6	1,109	14,1
22,2	1,093	12,3	25,7	1,109	14,2
22,3	1,094	12,3	25,8	1,110	14,2
22,4	1,094	12,4	25,9	1,110	14,3
22,5	1,095	12,4	26,0	1,111	14,35
22,6	1,095	12,5	75,0	1,383	39,9
22,7	1,095	12,55	75,1	1,383	39,9
22,8	1,096	12,6	75,2	1,384	40,0
22,9	1,096	12,7	75,3	1,385	40,0
23,0	1,097	12,7	75,4	1,385	40,1
23,1	1,097	12,8	75,5	1,386	40,1
23,2	1,098	12,8	75,6	1,387	40,2
23,3	1,098	12,9	75,7	1,387	40,2
23,4	1,099	12,9			

Gewichts-procente Zucker	Specifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichts-procente Zucker	Specifisches Gewicht	Grade Beaumé
75,8	1,388	40,3	79,2	1,410	41,9
75,9	1,389	40,3	79,3	1,411	42,0
76,0	1,389	40,4	79,4	1,412	42,0
76,1	1,390	40,4	79,5	1,412	42,1
76,2	1,391	40,5	79,6	1,413	42,1
76,3	1,391	40,5	79,7	1,414	42,1
76,4	1,392	40,6	79,8	1,414	42,2
76,5	1,393	40,6	79,9	1,415	42,2
76,6	1,393	40,7	80,0	1,416	42,3
76,7	1,394	40,7	80,1	1,416	42,3
76,8	1,395	40,8	80,2	1,417	42,4
76,9	1,395	40,8	80,3	1,418	42,4
77,0	1,396	40,8	80,4	1,418	42,5
77,1	1,397	40,9	80,5	1,419	42,5
77,2	1,397	40,9	80,6	1,420	42,6
77,3	1,398	41,0	80,7	1,420	42,6
77,4	1,399	41,0	80,8	1,421	42,7
77,5	1,399	41,1	80,9	1,422	42,7
77,6	1,400	41,1	81,0	1,423	42,8
77,7	1,400	41,2	81,1	1,423	42,8
77,8	1,401	41,2	81,2	1,424	42,9
77,9	1,402	41,3	81,3	1,425	42,9
78,0	1,402	41,3	81,4	1,425	43,0
78,1	1,403	41,4	81,5	1,426	43,0
78,2	1,404	41,4	81,6	1,427	43,1
78,3	1,404	41,5	81,7	1,427	43,1
78,4	1,405	41,5	81,8	1,428	43,2
78,5	1,406	41,6	81,9	1,429	43,2
78,6	1,406	41,6	82,0	1,429	43,2
78,7	1,407	41,7	82,1	1,430	43,3
78,8	1,408	41,7	82,2	1,431	43,3
78,9	1,408	41,8	82,3	1,431	43,4
79,0	1,409	41,8	82,4	1,432	43,4
79,1	1,410	41,9	82,5	1,433	43,5
			82,6	1,433	43,1

Gewichtsprocente Zucker	Specifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprocente Zucker	Specifisches Gewicht	Grade Beaumé
82,7	1,434	43,6	84,4	1,446	44,4
82,8	1,435	43,6	84,5	1,446	44,4
82,9	1,435	43,7	84,6	1,447	44,5
83,0	1,436	43,7	84,7	1,448	44,5
83,1	1,437	43,8	84,8	1,448	44,6
83,2	1,438	43,8	84,9	1,449	44,6
83,3	1,438	43,9	85,0	1,450	44,7
83,4	1,439	43,9	85,1	1,451	44,7
83,5	1,440	44,0	85,2	1,452	44,8
83,6	1,440	44,0	85,3	1,453	44,8
83,7	1,441	44,1	85,4	1,453	44,9
83,8	1,442	44,1	85,5	1,454	44,9
83,9	1,442	44,2	85,6	1,455	45,0
84,0	1,443	44,2	85,7	1,455	45,0
84,1	1,444	44,2	85,8	1,456	45,0
84,2	1,444	44,3	85,9	1,457	45,1
84,3	1,445	44,3	86,0	1,457	45,1

Der wirkliche Gehalt an Zucker resp. gährungsfähiger Substanz einer Maische unterscheidet sich nun sehr wesentlich von der Saccharometeranzeige nach Balling, doch hat letztere zunächst als Mittel zu Vergleichen in der Praxis, dann aber auch darin einen positiven Werth, dass sie genügend genug nicht mit dem Zuckergehalt der Maische, aber wohl mit dem Trockensubstanzgehalt derselben übereinstimmt, so dass die Differenz zwischen Saccharometeranzeige und wirklichem Zuckergehalt den Gehalt an gelöstem „Nichtzucker“ angiebt.

Chemische Bestimmung der gelösten Stärke. Hierzu bringt man 50 g klares Filtrat der Maische auf 1 l, davon werden 200 ccm mit Salzsäure invertirt und mit Fehling'scher Lösung reducirt, wie oben angegeben.

Die Lösung der Stärke durch Diastase oder Säure besteht in einer chemischen Umsetzung der Stärke in lösliche Stärke, einzelne schwer unterscheidbare Arten Dextrin, endlich in Maltose resp. Traubenzucker. Die Eigenschaften genannter Körper sind in folgender Tabelle schematisch dargestellt.

	Verhalten zu			
	Wasser	Fehling'scher Lösung	Jod	Hefe
Stärke	unlöslich	reducirt nicht	blauer Niederschlag	nicht gährungsfähig
Lösl. Stärke	schwer lösl.	„ „	blaue Lösung	
Dextrin, Erythro-Achroo-	leicht lösl.	„ „ „ „	rothe Lösung farblose Lös.	
Maltose	leicht lösl.	reducirt (Reductionsäquival. 142,0)	„ „	gährungsfähig
Traubenzucker	leicht lösl.	reducirt (Reductionsäquival. 220,5)	„ „	

Aus obiger Zusammenstellung erkennt man, dass die Reductionsfähigkeit für Fehling'sche Lösung ein directer Maassstab für die Gährungsfähigkeit einer Maische ist, sobald man sicher, dass nur einer der reducirenden Körper, nämlich entweder Maltose oder Traubenzucker, zugegen ist. Obgleich nun mit Malz gut verzuckerte Maischen von reducirenden Körpern im Wesentlichen nur Maltose, mit Säuren invertirte Maischen nur Traubenzucker enthalten, und ausserdem das Barfoed'sche Reagenz[1]) die Gegenwart von Traubenzucker in mit Malz verzuckerten Maischen nachzuweisen erlaubt, so ist durch neuere Untersuchungen doch die Anwendung der Fehling'schen Lösung zu gedachtem Zwecke wesentlich eingeschränkt. Durch Herzfeld, Märcker, Brown, Heron u. a. ist nämlich festgestellt, dass obige Tabelle noch nicht alle durch Diastase erzeugten Zersetzungsproducte enthält, und dass die einzuschaltenden sich wesentlich unterscheiden durch ihr Reductionsverhältniss zur Fehling'schen Lösung sowie durch ihre Gährungsfähigkeit (z. B. Maltodextrin). Mit Zunahme der reducirenden Eigenschaften sowie der Gährungsfähigkeit nimmt zugleich das Vermögen die Rotationsebene des polarisirten Lichtes zu drehen ab.

Diese nur angedeuteten Untersuchungen sind jedoch nicht soweit geführt, dass sie eine Anwendung auf die praktische Analyse erlaubten; man ist deshalb gezwungen, die Untersuchung der süssen Maische auf den Grad der Verzuckerung nach wie vor mit Hülfe der Fehling'schen Lösung auszuführen nach folgenden Grundsätzen.

Die Maische ist um so gährungsfähiger, je mehr Fehling'sche Lösung reducirende Stoffe dieselbe enthält. Man begnügt sich daher damit, den Grad dieser Eigenschaft festzustellen, rechnet das erhaltene Resultat

[1]) Lösung von Kupferacetat mit wenig freier Essigsäure; wird durch Traubenzucker reducirt, nicht durch Maltose.

nach der oben gegebenen Märcker'schen Tabelle auf Traubenzucker um, und benutzt die erhaltene Zahl zu vergleichenden Schlüssen. Zu dem Ende werden von den wie oben zur Untersuchung auf Gesammtzucker zu 1 l aufgefüllten 50 g Maische direct 40 ccm mit Fehling'scher Lösung behandelt.

Für die Untersuchung von mit Säuren verzuckerter Maische liegen Vergleichszahlen nicht vor, für die Verzuckerung mit Diastase ist maassgebend, dass von 100 Thln. gelöster Stärke 50 Thle. Fehling'sche Lösung direct reduciren müssen.

Sagt man nach gebräuchlicher Ausdrucksweise, „die Maische hat ein Verhältniss von Zucker zu Dextrin = 48", so heisst das, von 100 Thln. gelöster Stärke reduciren 48 Thle. direct Fehling'sche Lösung. Je kleiner diese Zahl ist, um so unvollkommener ist die Verzuckerung.

Analytischer Befund einer Maischeuntersuchung. Derselbe stellt sich (an einem Beispiele veranschaulicht) folgendermaassen dar.

1) Ungelöstes (Trebern).
   100 Thle. Maische = 2,57 Thle. Rückstand.
   100 Thle. lufttr. Rückstand = 28,3 Thle. Stärkewerth.
2) Gelöstes (Filtrat).
   100 Thle. Maischfiltrat = 23,3 Thle. Trockensubstanz (Saccharometeranzeige nach Balling).
   100 Thle. Maischfiltrat = 21,4 Gesammtzucker.
   100 Thle. Maischfiltrat = 9,21 direct reducirenden Zucker.
   Verzuckerungsverhältniss (Verhältniss von Zucker zu Dextrin, oder Z:D) = 21,4:9,21 = 100:x; x = 43,0.
   Gehalt an Nichtzucker 23,3 — 21,4 = 1,9.
   Zuckerquotient d. h. Verhältniss von Saccharometeranzeige zu Gesammtzucker
   23,3:21,4 = 100:x; x = 92,2.

Hiernach enthalten 1000 g Maische:

25,7 g Rückstand	à 28,3 Proc. Zuckerwerth =	7,3 g Zuckerwerth,
974,3 g Filtrat	à 21,4 Proc. Zuckerwerth =	208,5 g Zuckerwerth.
1000,0		

Die Umrechnung auf Maass geschieht auf Grundlage des specifischen Gewichts des Filtrats (Saccharometeranzeige) und des Rückstandes (das specifische Gewicht des letzteren wird ein für alle Mal zu 1,5 angenommen) folgendermaassen:

25,7 g Rückstand, specifisches Gewicht	1,5 =	17,0 ccm
974,3 g Filtrat „ „	1,098 =	886,0 ccm
1000,0 g		903,0 ccm

903 ccm Maische enthalten also 25,7 g Rückstand
974,3 g Filtrat.
1000 ccm mithin . . . . . 28,5 g Rückstand
1000 ccm mithin . . . . . 1078,9 g Filtrat.

Hiernach ist die Bestimmung des Gehalts einer Maische an Kilogramm Zucker, resp. (nach der Relation 100 g Zucker = 90 g Stärke) an Kilogramm Stärke gegeben.

Zur Orientirung mögen hier einige Durchschnittswerthe für die Analyse der süssen Maische gegeben werden:

Das Volumen der Treber. Kartoffelmaische nach altem Verfahren bereitet, enthält pro Saccharometergrad 2 ccm Treber im Liter; nach neuerem Verfahren (Hochdruck) nur 1,5 ccm (Märcker).

Im Durchschnitt sind für Maischen mit einer Saccharometeranzeige von rund 20 Proc. 3 Vol.-Proc. Treber in Rechnung zu setzen.

Die Aufschliessung der Stärke. Von 100 Thln. gemaischter Stärke bleiben unaufgeschlossen:

Bei Kartoffeln { nach altem Verfahren rund 5 Thle.
nach neuerem Verfahren (Hochdruck) findet fast totale Aufschliessung statt.

bei Mais und Korn { nach altem Verfahren geschroten bis 8 Thle.
nach neuerem Verfahren (ungeschroten Hochdruck) fast totale Aufschliessung.
Presshefenmaischung bis 10 Proc.

Verzuckerungsquotient, Verhältniss von Zucker zu Dextrin. (Z : D) = 50.

Zuckerquotient, Verhältniss von Zucker zu Nichtzucker, d. h. von 100 Thln. Saccharometeranzeige vergährbar

bei Maischen	aus	sehr hochprocentigen	Kartoffeln	90	Thle.
„	„	„ hochprocentigen	„	85	„
„	„	„ mittleren	„	82	„
„	„	„ Mais (altes Verfahren)	. . .	99	„
„	„	„ „ (neues Verfahren)	. . . 90 bis	91	„
„	„	„ Roggen (altes u. neues Verfahren)	84 „	87	„

b) *Alkoholbildende Stoffe in vergohrener Maische.* Durch die Gährung wird der Zucker in Alkohol und Kohlensäure zerlegt. Die Kohlensäure entweicht, der Alkohol bleibt in der Maische. Das Volumen der Maische bleibt constant, das Gewicht vermindert sich. Man beobachtet das Fortschreiten der Gährung durch die Abnahme des specifischen Gewichts, und benutzt zur Bestimmung das Balling'sche Saccharometer. Die Anzeige desselben dient nur zu vergleichenden Untersuchungen, da dieselbe von den in der vergohrenen Maische vorhandenen Substanzen zum Theil in entgegengesetzter Weise beeinflusst wird, von

dem vorhandenen Alkohol (specifisch leichter wie Wasser) in negativem Sinne, von dem unvergohrenen Zucker und dem „Nichtzucker" in positivem Sinne.

Man eliminirt den negativen Einfluss des Alkohols, indem man 500 ccm Maischefiltrat bis zur Hälfte in einer Porcellanschale abdampft, nach dem Abkühlen wieder auf 500 ccm auffüllt und nun die Prüfung mit dem Saccharometer vornimmt. Die Saccharometeranzeige vor dem Abkochen des Alkohols heisst die „scheinbare Vergährung", die Saccharometeranzeige nach dem Abkochen des Alkohols heisst die „wirkliche Vergährung".

Die „wirkliche Vergährung" giebt den Zuckergehalt zu hoch an und zwar: 1) um den Gehalt der süssen Maische an „Nichtzucker" und 2) um den Gehalt der bei der Gährung aus dem Zucker ausser Alkohol entstehenden Nebenproducte, wie Milchsäure, Essigsäure, Mannit (?) etc.

Den wirklichen Zuckergehalt bestimmt man chemisch wie in süsser Maische.

Märcker giebt den Gehalt an aus Nebenproducten der Gährung bestehenden Substanzen auf im Mittel 1,14 Proc. an (Maximum 2,15, Minimum 0,02).

II. Zersetzungsproducte der alkoholbildenden Stoffe. *Bestimmung des Alkohols in vergohrenen Flüssigkeiten.* Diese geschieht durch Destillation, Messung oder Wägung des Destillats und Bestimmung des specifischen Gewichts; letzteres giebt nach der S. 883 gegebenen Tabelle den Alkoholgehalt an. Die Bestimmung des specifischen Gewichts geschieht durch das Piknometer oder durch zweckentsprechend construirte kleine Alkoholometer.

Für die Praxis genügt es, folgendermaassen zu verfahren: (Fig. 163). 100 ccm schnell durch einen lockeren Beutel gedrückte Maische (bei langsamer Filtration verliert man bis zu $^1/_2$ Proc. Alkohol durch Verdunstung) werden in einem 300 ccm fassenden Kolben, welcher mit einem Kühler beliebiger Construction verbunden ist, abdestillirt, bis ein als Vorlage dienendes 50-ccm-Kölbchen bis zur Marke mit Destillat gefüllt ist.

Das Destillat wird auf das ursprüngliche Volum (100 ccm) aufgefüllt, und nun durch eine Spindel auf seinen Alkoholgehalt direct geprüft. Genauer arbeitet man, wenn 200 ccm zur Destillation verwendet und die resultirenden 100 ccm Destillat direct zur Untersuchung mit der Spindel benutzt werden. Die Ablesung ist dann durch 2 zu dividiren.

Die zu dieser Operation brauchbaren Spindeln müssen so klein sein, dass sie in 100 ccm Flüssigkeit noch bequem schwimmen. Jedes Procent ist in $^1/_5$ getheilt, die Länge der Scala muss für 1 Procent mindestens 10 mm betragen. Auf einer Spindel befinden sich etwa 3 Procent.

Durch Versuche ist festgestellt, dass die Maische durch Abkochen auf die Hälfte total von Alkohol befreit wird.

(Für die Untersuchung der Schlempe auf Alkohol — dieselbe soll und kann vollkommen alkoholfrei sein — genügt es, ein Fünftel abzukochen. Man benutzt 500 ccm zur Untersuchung und entnimmt 100 ccm Destillat. Die Alkoholometerablesung ist durch 5 zu dividiren.)

Es ist erforderlich für diese Untersuchungen, bei der Spindelung darauf zu achten, dass die auf der Spindel angegebene Normaltemperatur absolut genau eingehalten wird.

Die Bestimmung des Alkohols geschieht im Maischfiltrat; zur Berechnung des zu erwartenden Alkoholertrages ist deshalb von dem festgestellten Volum der Maische das Volum der Treber (s. oben) abzuziehen.

Fig. 163.

Bestimmung der Säure. Uebersicht. Ausser den schon bei der Melasse besprochenen Säuren kommen für die Spiritusfabrikation wesentlich in Frage die Milchsäure und Essigsäure.

Die Milchsäure entsteht als Gährungsproduct des sogenannten Milchsäureferments direct aus Zucker, sie findet sich rein in dem gesäuerten Hefengut. Die Essigsäure entsteht aus vorgebildetem Alkohol durch Oxydation mittelst des atmosphärischen Sauerstoffs, möglicherweise unter Vermittelung des „Essigsäureferments".

Dass die Hefe selbst Bernsteinsäure, vielleicht auch kleine Quantitäten Essigsäure bildet, ist bekannt, ausserdem hat A. Fitz festgestellt, dass eine grosse Zahl von Bacterien direct aus Stärke, Dextrin, Zucker, Glycerin etc. ausser Fuselölen Säuren der Fettsäurereihe erzeugen.

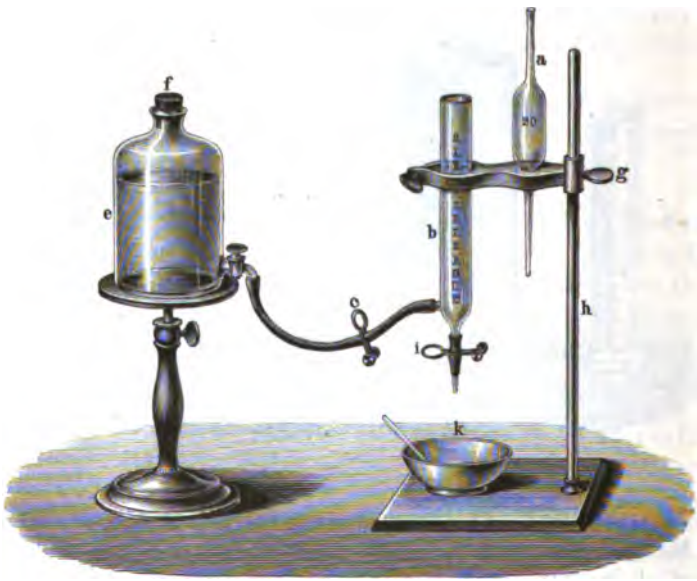
In der Praxis bestimmt man nur die Gesammtsäure und giebt den Gehalt an Säure an nach den verbrauchten Cubikcentimetern Normalnatron.

Bestimmung der Gesammtsäure. Man titrirt 20 ccm Maischefiltrat und benutzt als Indicator ein Blättchen Lackmuspapier, auf welchem man durch Tüpfeln die Neutralisirung feststellt. Lackmustinctur zuzusetzen ist unzulässig, da die gefärbten Maischen feine Farbenreactionen nicht erkennen lassen.

Einen bequemen Apparat zeigt die folgende Figur (164).

Bestimmung von Essigsäure und Milchsäure getrennt. Man destillirt 100 ccm einer Maische, deren Gesammtsäure bereits bestimmt ist, wiederholt bis auf $^1/_4$ des ursprünglichen Volumens ab, füllt den Destillationsrückstand wieder zu 100 ccm auf und titrirt von Neuem. Der Säureverlust giebt den Gehalt an flüchtigen Säuren resp. Essigsäure an.

Fig. 164.



1 ccm Normalnatronlauge giebt an

0,09 g Milchsäure,
0,06 g Essigsäure,
0,49 g Schwefelsäure [$SO_2(OH)_2$].

Wird demnach auf 20 ccm Maische 1 ccm Natronlauge verbraucht, so enthält die Maische im Liter z. B. 4,5 g Milchsäure.

Bezeichnung des Säuregehaltes u. s. w. Den Verbrauch an Cubikcentimetern Natronlauge per 20 ccm Maische bezeichnet man als „Grade Säure". (Stammer schliesst sich an die Bierbrauer an und nennt Grade Säure die Anzahl Cubikcentimeter Normalnatron, welche auf 100 ccm

Maische gebraucht werden. In Deutschland ist leider zum Theil noch ein veraltetes Instrument in Gebrauch, das „Oxymeter von Lüdersdorff;“ dasselbe ist auf altes Apothekergewicht (Gran) basirt, und sollte nicht mehr verwendet werden. 1° Lüdersdorff entspricht ungefähr $^1/_2$ ccm Normalnatron auf 20 ccm Maische.)

Süsse Maische soll nur 0,2 bis 0,3° Säure haben. Bei schlechten Kartoffeln und schlechtem Malz kommen bis 0,6° Säure vor. Gut vergohrene Maische enthält 0,8 bis 1,0° Säure. Schlecht vergohrene Maischen enthalten bis 1,5 und 2,0° Säure.

In den sogenannten Kunsthefen erzeugt man durch Selbstsäuerung Milchsäure. Fertig gesäuerte Kunsthefen mit Saccharometeranzeige bis 20 Proc. enthalten 2,0 bis 2,5° Säure. Kunsthefen mit Saccharometeranzeige von 20 bis 28 Proc. enthalten 3 bis 4° Säure. Der Säuregehalt der Kunsthefen nimmt nach Anstellung mit Presshefe oder Mutterhefe durch die Gährung bis zur Reife in der Regel etwas zu, jedoch um höchstens 0,5°.

Prüfung auf Diastase. Quantitativ lässt sich die Diastase nicht bestimmen; doch ist es für die Praxis wichtig, qualitativ festzustellen, ob in süsser oder vergohrener Maische Diastase vorhanden ist.

Bei der Verzuckerung mittelst Diastase geht nur ein Theil der gelösten Stärke in direct gährungsfähigen Zucker über, der Rest, wesentlich Dextrin, kann nur zur Vergährung gebracht werden, wenn die Wirkung der Hefe in Gegenwart der Diastase erfolgt. In einer fertig verzuckerten wie in einer vergohrenen Maische muss deshalb immer überschüssige Diastase nachzuweisen sein.

Man verfährt folgendermaassen: 100 ccm klares Maischfiltrat werden mit 10 ccm dünnem Stärkekleister, welcher durch Verkleistern von 1 g Stärke mit 100 ccm Wasser hergestellt ist, versetzt. Man muss mit Jod eine stark blaue Reaction erhalten. Wird nun eine halbe Stunde auf 60° C. erwärmt, so verzuckert die etwa vorhandene Diastase den zugesetzten Stärkekleister. Die nach dieser Zeit angestellte Jodprobe wird keine Stärke mehr nachweisen.

Daten zur Feststellung der Ausnutzung des Rohmaterials auf Spiritus. Die Gährungsgleichung:

Traubenzucker	=	Kohlensäure	+	Alkohol
$C^6H^{12}O^6$	=	$2\,C\,O^2$	+	$2\,C^2H^6O$
180	=	88	+	92
100 g	=	48,9 g	+	51,1 g.

100 l Alkohol à 100 Proc. = 79,46 kg Alkohol à 100 Proc.

100 kg Stärke	theoretisch	= 71,61 l	Spiritus	à 100	Proc.
100 „ Dextrose	„	= 64,64 l	„	à 100	„
100 „ Rohrzucker	„	= 67,83 l	„	à 100	„

90 kg Stärke = 95 kg Rohrzucker = 100 kg Dextrose.

100 l Alkohol à 100 Proc. = 139,7 kg Stärke,
100 l „ à 100 „ = 155,2 „ Dextrose,
100 l „ à 100 „ = 147,1 „ Rohrzucker.

Pro Kilogramm Stärke werden

bei schlechtem Betriebe 40 l Proc. Alkohol
„ mittlerem „ 50 l „ „
„ gutem „ 58 l „ „
„ ausgezeichnetem „ 60 l „ „

erzielt.

Die Verluste vertheilen sich auf unaufgeschlossene Stärke, unvergohrenen Zucker, und auf die sogenannte „Unreinlichkeit der Gährung". Unreinlichkeitsquotient. Als solchen bezeichnet Märcker diejenige Zahl, welche angiebt, wieviel von 100 Thln. während der Gährung verschwundenen Zuckers nicht in der Richtung der alkoholischen Gährung zersetzt wurden. Die vergohrene Menge Zucker wird berechnet durch Abzug des in der vergohrenen Maische analytisch bestimmten Zuckers von dem in der süssen Maische bestimmten. Die aus dem vergohrenen Zucker zu berechnende theoretische Ausbeute wird verglichen mit der wirklich erzielten Menge.

Die Bilanze der Stärkeverwerthung stellt sich nun folgendermaassen:

Von 100 Thln. eingemaischter Stärke	bei schlechtem Betrieb	bei gutem Betrieb
1) bleiben unaufgeschlossen	7,5	2,0
2) bleiben unvergohren	12,0	7,1
3) gehen durch Unreinlichkeit der Gährung verloren	20,7	11,8
Summa der Verluste	40,2	20,9
4) werden in Spiritus umgewandelt .	59,8	79,1
	100,0	100,0

III. Untersuchung der hefebildenden Stoffe. *Uebersicht.* Für die Gährung und besonders für die Presshefefabrikation ist ebenso wichtig wie die Aufschliessung der Stärke die Aufschliessung der stickstoffhaltigen Substanzen des Rohmaterials.

Bestimmung des Stickstoffs in den Trebern. Hierzu wird der, wie oben angegeben (S. 864), von den löslichen Stoffen zur Stärkebestimmung befreite lufttrockne Rückstand nach Will und Varrentrapp verbrannt.

Bestimmung des in der Maische gelösten Stickstoffs. Hierzu werden 25 ccm des klaren Maischfiltrats in einem Hoffmeister'-

schen Schälchen (S. 863) nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure eingedampft, im Luftbade getrocknet und ebenfalls verbrannt.

Durch die Gährung wird derjenige Stickstoff, welcher von der wachsenden Hefe aufgenommen wird, unlöslich. Durch Vergleich des in den klaren Filtraten der süssen und der vergohrenen Maische enthaltenen Stickstoffs findet man diejenige Menge, welche zur Hefenbildung gedient hat. 100 kg Presshefe enthalten 2,0 kg Stickstoff, entsprechend 12,5 kg stickstoffhaltiger Stoffe.

1 kg Stickstoff entspricht 50 kg Presshefe.

Nach dieser Relation ist die während der Gährung gebildete Hefe zu berechnen.

Die Stickstoffbilanz einer Presshefenmaische. Diese stellt sich folgendermaassen.

Von 100 Thln. gemaischtem Stickstoff

unaufgeschlossen	46,2
zu Hefe geworden	18,6
gelöst, aber nicht zur Hefenbildung benutzt	35,2
	100,0

Bestimmung des Gehalts einer Maische an diffusibelen stickstoffhaltigen Körpern. Hierzu werden 100 ccm klaren Maischfiltrats, dessen Gesammtstickstoffgehalt bestimmt ist, auf einen Diffuseur gebracht, vier Tage der Diffusion überlassen, der auf dem Diffuseur befindliche Rückstand wird eingedampft und alsdann auf 100 ccm gebracht; hiervon dampft man 25 ccm im Hoffmeister'schen Schälchen ein und verbrennt in bekannter Weise.

Als Diffuseur benutzt man passend gutes Pergamentpapier, welches als Beutel an einen Drahtring angenäht ist, und in ein grosses Gefäss mit Wasser gehängt wird. Der Diffuseur ist vor Benutzung durch Befüllen mit Wasser auf vorhandene Löcher zu untersuchen; nach zweistündiger Beobachtung dürfen sich keine Tropfen an der unteren Fläche bilden.

Die löslichen stickstoffhaltigen Körper der Kartoffeln und des Malzes. Diese bestehen zum Theil aus Amiden (Asparagin etc.). Ueber die schwierige Bestimmung derselben, nach der Methode Sachse-Kormann mittelst salpetriger Säure, s. Landwirthschaftliche Versuchsstationen, Jahrgang 1879 und 1880.

Mikroskopische Untersuchung der Maischen. *Uebersicht.* Dieses Capitel ist ein bisher wenig von der Praxis cultivirtes. Die zahlreichen wissenschaftlichen Untersuchungen über die Formen und Arten der Bacterien haben bisher nicht Resultate ergeben, welche eine Verwerthung in der Praxis gestatten. Nur Folgendes sei über die Behandlung des Gegenstandes angedeutet. Von Spaltpilzen werden in Maischen gefunden: 1) das Milchsäureferment-Stäbchen sehr verschiedener

Grösse; 2) isolirte kugelförmige Bacterien; 3) rosenkranzförmig angeordnete kugelförmige Bacterien.

Das Milchsäureferment wird künstlich gezüchtet bei der Säuerung der Kunsthefe. Dasselbe ist häufig, besonders bei Beginn der Campagne, verunreinigt durch kugelförmige Bacterien. Letztere scheinen das sogenannte „Aufgähren" des Hefengutes zu veranlassen, verschwinden bei längerem Betriebe, und werden am besten ferngehalten durch Aussaat von Muttersäure aus einem fertig gesäuerten Hefengute.

In der vergohrenen Maische findet man alle die oben aufgeführten Kategorien, rosenkranzförmig angeordnete jedoch in den seltensten Fällen. Treten die ersteren beiden in vergohrener Maische sehr bemerkbar auf, so liegen unreine Gährungen vor, deren Ursachen in einer unreinen Hefenaussaat resp. Verunreinigung des Maischgutes durch schlechtes Malz, unreine Maische und Gährgefässe, schlechte Kühlvorrichtungen und endlich in mangelhafter Gährungsführung zu suchen sind.

Morphologische Beschaffenheit der Hefenzellen[1]). Die wachsenden und Gährung erregenden Zellen haben einen glatten, glänzenden Inhalt, mit meistentheils einer Vacuole; mit Ende der Gährung schrumpft der Inhalt zusammen und wird körnig, letzteres besonders bei sehr stark gesteigerter Temperatur und steigendem Säuregehalt. Die Hefe vermehrt sich durch Sprossung; von wissenschaftlicher Seite sind als wesentliche Unterschiede von Unter- und Oberhefe angegeben, dass die Unterhefe fast nur isolirte Zellen, die Oberhefe dagegen Sprossverbände bis zu 10 und 20 Gliedern zeige.

In dem regelmässigen Betriebe der Spiritus- und Presshefefabrikation, in welchen Gewerben nur Oberhefe zur Verwendung kommt, können jedoch niemals stark ausgebildete Sprossverbände beobachtet werden. Die Hefenzellen sind bei lebhafter Entwickelung vielfach zu zweien verbunden, sehr selten zu dreien; bei beendetem Wachsthum sind alle Zellen isolirt. Letztere Beobachtung wird benutzt, um die Reife der Kunsthefe, resp. die Reife des Hefenschaumes in Presshefefabriken zu constatiren. Eine exactere Beobachtung erlaubt allein die Hefenzählmethode, welche zuerst von Rasmus Pedersen (Mittheilungen aus dem Karlsberger Brauereilaboratorium, Heft I, 1878), verwendet wurde, um die Entwickelung der Hefe in Bierwürzen zu beobachten.

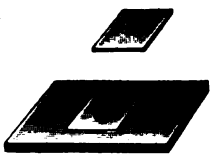
M. Hayduck hat die Methode auf die Maischen der Spiritus- und Presshefenfabrikation übertragen. (Zeitschrift für Spiritusindustrie 1880, S. 1 u. 73.)

Hefenzählmethode. Das Princip der Methode beruht darauf, dass die Hefenzellen, welche in einem sehr kleinen Raume von bekannten Dimensionen in Wasser aufgeschlemmt und gleichmässig vertheilt sind, direct mit dem Mikroskop gezählt werden. Als Apparat dient die in Fig. 165 wiedergegebene Zählkammer mit Mikrometertheilung.

[1]) Siehe auch S. 849.

Auf einem absolut ebenen Objectträger, ist ein Deckgläschen aufgekittet, welches ebenfalls durchaus glatt geschliffen ist, eine genau bestimmte Dicke von 0,1 oder 0,2 mm besitzt und in der Mitte ausgeschnitten ist. Die obere Abgrenzung der so gebildeten Kammer geschieht durch eine stärkere, ebenfalls glatt geschliffene Deckplatte. Ist der Durchmesser des Ausschnittes bekannt, so ist das Volum einer die Kammer vollständig füllenden Flüssigkeit genau bestimmt. Die in der Kammer vertheilten Hefenzellen können nun mit einer Vergrösserung von 150 genau gezählt werden. Doch würde es unthunlich sein, die Kammern ganz durchzuzählen; der Objectträger ist deshalb mit einer Mikrometernetztheilung versehen, deren einzelne Quadrate eine Seitenlänge von 0,05 mm besitzen.

Fig. 165.



Das Prisma, welches nun auf dem Gesichtsfelde durch ein Quadrat der Netztheilung und die Dicke der Flüssigkeitsschichte in der Messkammer unter dem Mikroskop begränzt erscheint, hat bei einer Grundfläche von 0,0025 qmm und einer Höhe von 0,1 mm einen Inhalt von 0,00025 cmm und wird als „Volumeinheit" bezeichnet.

Verfahren bei der Zählung. 50 ccm einer guten Durchschnittsprobe der unfiltrirten Maische werden in einem genau das angegebene Maass fassenden Cylinder mit weiter Oeffnung abgemessen, quantitativ in einen 500 ccm fassenden Messkolben gespült und mit reinem Wasser auf 500 ccm aufgefüllt. Bei sehr hefenreichen Maischen kann auch eine Auffüllung auf 1000 ccm erforderlich sein.

Nach gehöriger Durchschüttelung wird schnell mit einem Glasstab ein Tropfen auf die vorher gereinigte und getrocknete Messkammer gebracht und diese sofort mit der Deckplatte geschlossen. Die Hefenzellen setzen sich schnell in dem eingeschlossenen Flüssigkeitsvolum zusammen und man kann nun eine Zählung unter dem Mikroskop vornehmen. Die Verdünnung ist so zu wählen, dass in die Volumeinheit höchstens 2 bis 3 Zellen fallen. In dem Gesichtsfeld finden sich in einer Richtung ungefähr 12 Quadrate der Netztheilung, man zählt die Hefenzellen in diesen 12 Quadraten und wiederholt die Zählung an 4 bis 5 Stellen desselben Präparates. Zur Erhaltung genauer Resultate ist es erforderlich, dass 3 bis 4 Präparate durchgezählt werden; in Summa gehören dann zu einer Bestimmung etwa 15 bis 20 Zählungen. Als Resultat gilt die aus denselben zu berechnende Durchschnittszahl, welche nun noch weiter auf die unverdünnte Maische reducirt werden kann. Um die absolute Zahl der in 1 l Maische befindlichen Hefezellen zu finden, ist es nur erforderlich, den oben angegebenen Inhalt der Volumeinheit von 0,00025 cmm zu berücksichtigen.

Die Methode liefert vorzüglich übereinstimmende Resultate und wird besonders bei vergleichenden Versuchen in einer Fabrik benutzt und zwar zur Constatirung: 1) in welche Periode der Gährung die Ver-

mehrung der Hefezellen fällt; 2) wann die Vermehrung beendet ist; 3) ob eine genügende Zahl von Hefezellen ausgesäet wird; 4) ob eine genügende Zahl von Hefezellen während der Gährung gebildet wird; 5) ob etwa herbeigeführte Betriebs- oder Rohmaterialänderungen eine Vermehrung oder Verminderung der zu bildenden Hefezellen hervorbringen; 6) wie weit die Hefe durch Abnahme des Schaumes aus der Maische in der Presshefefabrikation entfernt ist.

Messkammern mit Mikrometertheilung sind von R. Zeiss in Jena resp. von dem Verein der Spiritusfabrikanten in Berlin zu beziehen.

Erzeugniss. Spiritus. *Stärke des Spiritus.* Diese wird durch das specifische Gewicht bestimmt; man benutzt als Instrument das Thermoalkoholometer, ein Aräometer, auf welchem statt des specifischen Gewichts direct die Volumprocente Spiritus angegeben sind. Die Anzeige ist auf Normaltemperatur zu reduciren, nach den Tabellen, welche den geaichten Alkoholometern in den verschiedenen Culturstaaten beigegeben werden.

In Deutschland sind den zur Aichung zugelassenen Alkoholometern die Fundamentalbestimmungen von Tralles für eine Normaltemperatur von $12^4/_9{}^0$ R. (in Oesterreich bei 12^0 R.) zu Grunde gelegt, welche in nachfolgender Tabelle I. verzeichnet sind. Tabelle II. dient zur Umwandlung der Maassprocente in Gewichtsprocente.

Untersuchung des Spiritus auf Fuselöl. Dies geschieht allein zuverlässig durch Rectification. Zur Anstellung vergleichender Untersuchungen wird ein Apparat von D. Savalle fils in Paris empfohlen, welcher darauf beruht, dass der Spiritus mit reiner concentrirter Schwefelsäure erwärmt, eine mit wachsendem Gehalt an Fuselöl steigende braune Färbung annimmt. Zum Vergleich wird eine Farbenscala hergestellt.

Presshefe. *Uebersicht.* Die Presshefe ist auf Farbe, Geruch, Haltbarkeit und Gährkraft zu untersuchen. Unter Umständen erweist sich das Mikroskop als wichtiges Hülfsmittel.

Gährkraft. Zur Bestimmung derselben werden 10 g Hefe mit 400 ccm einer 10 procentigen Rohrzuckerlösung zur Gährung bei 30^0 C. angestellt; der innerhalb einer bestimmten Frist (24 Stunden) erzeugte Alkohol wird durch Destillation bestimmt. Einfacher ist die Ermittelung der abgegebenen Kohlensäure unter Anwendung der bei der Melasseuntersuchung angewendeten Gährflasche mit Chlorcalciumrohr (S. 857).

Mikroskopische Untersuchung. Die Güte der Hefe lässt sich nur in abnormen Fällen durch das Mikroskop feststellen, sobald nämlich ein mehr oder weniger abgestorbenes oder stark mit Bacterien verunreinigtes Product vorliegt. Wichtigere Dienste leistet das Mikroskop bei vergleichenden Untersuchungen über die Veränderung der Hefenqualität

Tabelle I.

Vergleich der specifischen Gewichte weingeistiger Flüssigkeiten, bei verschiedenen Temperaturen.

Volumprocente Alkohol	Specif. Gewicht bei 15,5° C. (12,5° R.) Wasser = 1,0000.	Specif. Gewicht bei 15° C. (12° R.) Wasser = 1,0000.	Specif. Gewicht bei 15,5° C. (12,5° R.) Wasser = 0,9991.	Volumprocente Alkohol	Specif. Gewicht bei 15,5° C. (12,5° R.) Wasser = 1,0000.	Specif. Gewicht bei 15° C. (12° R.) Wasser = 1,0000.	Specif. Gewicht bei 15,5° C. (12,5° R.) Wasser = 0,9991.
1	0,9985	0,9985	0,9976	30	0,9655	0,9657	0,9646
2	0,9970	0,9970	0,9961	31	0,9643	0,9645	0,9634
3	0,9956	0,9956	0,9947	32	0,9631	0,9633	0,9622
4	0,9942	0,9942	0,9933	33	0,9618	0,9620	0,9609
5	0,9928	0,9928	0,9919	34	0,9605	0,9607	0,9596
6	0,9915	0,9915	0,9906	35	0,9592	0,9595	0,9583
7	0,9902	0,9902	0,9893	36	0,9579	0,9582	0,9570
8	0,9890	0,9890	0,9881	37	0,9565	0,9568	0,9556
9	0,9878	0,9878	0,9869	38	0,9550	0,9553	0,9541
10	0,9866	0,9867	0,9857	39	0,9535	0,9538	0,9526
11	0,9854	0,9855	0,9845	40	0,9519	0,9522	0,9510
12	0,9843	0,9844	0,9834	41	0,9503	0,9506	0,9494
13	0,9832	0,9833	0,9823	42	0,9487	0,9490	0,9478
14	0,9821	0,9822	0,9812	43	0,9470	0,9473	0,9461
15	0,9811	0,9812	0,9802	44	0,9452	0,9456	0,9444
16	0,9800	0,9801	0,9791	45	0,9435	0,9439	0,9427
17	0,9790	0,9791	0,9781	46	0,9417	0,9421	0,9409
18	0,9780	0,9781	0,9771	47	0,9399	0,9403	0,9391
19	0,9770	0,9771	0,9761	48	0,9381	0,9385	0,9373
20	0,9760	0,9761	0,9751	49	0,9362	0,9366	0,9354
21	0,9750	0,9751	0,9741	50	0,9343	0,9348	0,9335
22	0,9740	0,9741	0,9731	51	0,9323	0,9328	0,9315
23	0,9729	0,9731	0,9720	52	0,9303	0,9308	0,9295
24	0,9719	0,9721	0,9710	53	0,9283	0,9288	0,9275
25	0,9709	0,9711	0,9700	54	0,9263	0,9267	0,9254
26	0,9698	0,9700	0,9689	55	0,9242	0,9247	0,9234
27	0,9688	0,9690	0,9679	56	0,9221	0,9226	0,9213
28	0,9677	0,9679	0,9668	57	0,9200	0,9205	0,9192
29	0,9666	0,9668	0,9657	58	0,9178	0,9183	0,9170

Volumprocente Alkohol	Specif. Gewicht bei 15,5° C. (12,5° R.) Wasser = 1,0000.	Specif. Gewicht bei 15° C. (12° R.) Wasser = 1,0000.	Specif. Gewicht bei 15,5° C. (12,5° R.) Wasser = 0,9991.	Volumprocente Alkohol	Specif. Gewicht bei 15,5° C. (12,5° R.) Wasser = 1,0000.	Specif. Gewicht bei 15° C. (12° R.) Wasser = 1,0000.	Specif. Gewicht bei 15,5° C. (12,5° R.) Wasser = 0,9991.
59	0,9156	0,9161	0,9148	80	0,8639	0,8644	0,8631
60	0,9134	0,9139	0,9126	81	0,8611	0,8616	0,8603
61	0,9112	0,9117	0,9104	82	0,8583	0,8588	0,8575
62	0,9090	0,9095	0,9082	83	0,8555	0,8559	0,8547
63	0,9067	0,9072	0,9059	84	0,8526	0,8530	0,8518
64	0,9044	0,9049	0,9036	85	0,8496	0,8500	0,8488
65	0,9021	0,9026	0,9013	86	0,8466	0,8470	0,8458
66	0,8997	0,9002	0,8989	87	0,8436	0,8440	0,8428
67	0,8973	0,8978	0,8965	88	0,8405	0,8409	0,8397
68	0,8949	0,8954	0,8941	89	0,8373	0,8377	0,8365
69	0,8925	0,8930	0,8917	90	0,8339	0,8344	0,8332
70	0,8900	0,8905	0,8892	91	0,8306	0,8311	0,8299
71	0,8875	0,8880	0,8867	92	0,8272	0,8277	0,8265
72	0,8850	0,8855	0,8842	93	0,8237	0,8242	0,8230
73	0,8825	0,8830	0,8817	94	0,8201	0,8206	0,8194
74	0,8799	0,8804	0,8791	95	0,8164	0,8169	0,8157
75	0,8773	0,8778	0,8765	96	0,8125	0,8130	0,8118
76	0,8747	0,8752	0,8739	97	0,8084	0,8089	0,8077
77	0,8720	0,8725	0,8712	98	0,8041	0,8046	0,8034
78	0,8693	0,8698	0,8685	99	0,7995	0,8000	0,7988
79	0,8665	0,8671	0,8658	100	0,7946	0,7951	0,7939

Tabelle II.

Maass-Proc.	Gewichts-Proc.	Maass-Proc.	Gewichts-Proc.	Maass-Proc.	Gewichts-Proc.
0,0	0,0	34,0	28,13	68,0	60,38
1,0	0,8	35,0	28,99	69,0	61,43
2,0	1,6	36,0	29,86	70,0	62,49
3,0	2,4	37,0	30,74	71,0	63,57
4,0	3,2	38,0	31,62	72,0	64,65
5,0	4,0	39,0	32,50	73,0	65,73
6,0	4,8	40,0	33,39	74,0	66,83
7,0	5,62	41,0	34,28	75,0	67,93
8,0	6,42	42,0	35,18	76,6	69,04
9,0	7,24	43,0	36,08	77,0	70,17
10,0	8,05	44,0	36,99	78,0	71,30
11,0	8,87	45,0	37,90	79,0	72,45
12,0	9,69	46,0	38,82	80,0	73,58
13,0	10,51	47,0	39,73	81,0	74,75
14,0	11,33	48,0	40,66	82,0	75,91
15,0	12,15	49,0	41,59	83,0	77,09
16,0	12,97	50,0	42,52	84,0	78,29
17,0	13,80	51,0	43,47	85,0	79,50
18,0	14,62	52,2	44,42	86,0	80,74
19,0	15,44	53,0	45,37	87,0	81,95
20,0	16,28	54,0	46,32	88,0	83,19
21,0	17,12	55,0	47,29	89,0	84,46
22,0	17,95	56,0	48,26	90,0	85,76
23,0	18,79	57,0	49,23	91,0	87,06
24,0	19,62	58,0	50,21	92,0	88,38
25,0	20,46	59,0	51,20	93,0	89,71
26,0	21,30	60,0	52,20	94,0	91,08
27,0	22,14	61,0	53,20	95,0	92,46
28,0	22,99	62,0	54,19	96,0	93,89
29,0	23,84	63,0	55,21	97,0	95,34
30,0	24,69	64,0	56,23	98,0	96,84
31,1	25,55	65,0	57,25	99,0	98,39
32,0	26,40	66,0	58,29	100,0	100,00
33,0	27,26	67,0	59,33		

in ein und derselben Fabrik, sobald es sich darum handelt, aus praktischen Gründen Hefe, welche ein bestimmtes Aeussere zeigt, zu erzeugen. Man hat bei der Untersuchung zu achten auf Grösse der Zellen, Gleichmässigkeit der Grösse, Form (oval oder rund), Dicke der Zellwandungen, Beschaffenheit des Zellinhaltes nach Vertheilung der Vacuolen, nach Fein- oder Grobkörnigkeit des Zellplasmas, nach dem Auftreten von Fetttröpfchen.

Die von Lintner vorgeschlagene Unterscheidung gesunder und kranker Hefenzellen durch die Aufnahmefähigkeit für Farbstoff (Anilinblau) — unkräftige Zellen nehmen den Farbstoff leichter auf — ist für die Spiritusfabrikation bisher ohne Bedeutung geblieben.

Fuselöl. Dasselbe wird in der Spiritusindustrie nicht weiter untersucht.

Schlempe (s. a. „Betrieb", S. 875). In dieser ist der Futterwerth zu bestimmen durch Feststellung der Trockensubstanz und des Gehaltes an Rohproteïn, Rohfett, Asche, stickstofffreien Stoffen, Rohfaser. (E. v. Wolff, Untersuchung landwirthschaftlicher Stoffe, Berlin bei Wiegandt, Hempel & Parey.)

Für Zwecke der Presshefenfabrikation ist der Gehalt an löslichen stickstoffhaltigen Substanzen und Zucker nach den schon erörterten Methoden zu bestimmen.

XVI.

Essig, Essigsäure, Acetate und Holzgeist.

1) Allgemeines.

Die Quellen der Bildung des Essigsäuremolecüls sind mannigfaltig. Für die Bildung des Essigs, den wir als eine stark verdünnte Essigsäure mit färbenden, empyreumatischen, aromatischen Zusätzen je nach Bedürfniss versehen betrachten können, spielen bei dem Grossbetriebe als Rohstoffe eine Rolle: Spiritus und Holz.

Der Alkohol verwandelt sich durch Oxydation in Essigsäure, welches entweder durch kräftig oxydirend wirkende Substanzen, auch Platinmohr, oder mit Hülfe des Luftsauerstoffes (Essiggährung) erreicht werden kann. Platinmohr und ähnliche Substanzen konnten sich bei dem Grossbetriebe bis jetzt nicht einbürgern. Die Darstellung des Essigs aus Spiritus im Grossen geschieht allgemein nach dem Principe der sogenannten Schnellessigfabrikation.

Die Bedingungen, unter welchen die Essigbildung (Essiggährung) zu Stande kommt, sind:

1. eine alkoholarme Flüssigkeit, höchstens 12 Volumprocente Alkohol enthaltend,
2. reicher Luftzutritt,
3. Temperaturen von 20 bis 35°,
4. Essigbacterien (Mycoderma aceti) als Ferment, nebst den für diese Organismen nothwendigen Nahrungsmitteln.

Essiggut nennt man eine Mischung von verdünntem Alkohol mit Essig, und meistens auch etwas Bier versetzt.

Das Princip der Essigbildung aus Alkohol enthaltenden Flüssigkeiten gestattet selbstverständlich die Darstellung von Essig aus den verschiedenartigsten alkoholhaltigen Flüssigkeiten (Wein, Bier, Obstweinen überhaupt etc.), nicht minder aus jeder zucker- oder stärkemehlreichen Frucht oder einem solchen Pflanzentheile. Sind auch die Producte der Schnellessigfabrikation vorwiegend die Essigsorten des Handels, so begegnen wir dennoch öfter auch solchen, die aus Wein, Bier etc. hergestellt wurden.

Die Verarbeitung des Holzes zum Zwecke der Essigsäuredarstellung, besonders der Laubhölzer (Buchen, Eichen etc.) gründet sich auf einen trocknen Destillationsprocess, wobei neben Holzkohle, gasförmigen Producten, Destillate flüssiger Natur auftreten, aus Substanzen von verschiedenem specifischen Gewicht bestehend, wodurch zunächst eine mechanische Sonderung ermöglicht wird. Der specifisch leichtere, wässerige Theil enthält vorzüglich die gebildete Essigsäure mit den Homologen der flüchtigen Fettsäuren mehr oder weniger verunreinigt, welche der chemische Grossbetrieb zunächst an Calcium oder Natrium zu binden sucht, um ein essigsaures Salz zu gewinnen, das, von empyreumatischen Producten befreit, durch Destillation mit Salz- oder Schwefelsäure Essigsäure liefert.

Die färbenden Zusätze zum Essig sind in der Praxis: Caramel, Heidelbeer-Malvenauszug, die aromatischen: Estragon (Artemisia Dracunculus), Sellerie, Petersilie, Pfeffer, Rosen, Orange, Origanum, Schallotten etc.

2) Spiritusessig.

Rohstoff. Spiritus. Die Werthbestimmung des Spiritus, der bei dem Betriebe in Anwendung gezogen wird, dürfte hier zu umgehen sein, da die Bestimmung des Alkoholgehaltes nach jenen Methoden durchzuführen ist, welche im Capitel „Spiritus" ausführlich besprochen sind. Bemerkenswerth sind aber hier die gesetzlichen Denaturirungsvorschriften des Alkohols zum Zwecke der Essigfabrikation, welche verlangen, dass

I. 100 Thle. absoluter Alkohol mit 300 Thln. Wasser und 100 Thln. sechsprocentigem Essig vermischt werden, oder dass

II. 400 Thle. absoluter Alkohol mit 100 Thln. Wasser und 100 Thln. reinen Essigs, der mindestens 8 Proc. Säure enthält, zu mischen sind.

Bestimmung des Alkoholgehaltes in einem denaturirten Spiritus. Hier ist bei der Bestimmung des Alkohols durch die zuverlässige Destillationsmethode eine Neutralisation mit Kalk oder Alkali nothwendig.

(Auch eine Bestimmung des Essigsäuregehaltes ist erforderlich, welche unten noch nähere Berücksichtigung finden wird.)

Wein, Bier, vergohrene Fruchtsäfte u. s. w. Die Prüfung derselben auf Alkoholgehalt kann bei rationellem Betriebe der Essigfabrikation nur allein sicher durch die Destillationsprobe ermöglicht werden.

Wasser. *Uebersicht.* Weiches Wasser ist das geeignetste. Stark eisenhaltige, kochsalzreiche, sowie calciumreiche (harte) Wässer können Nachtheile bringen.

Eisengehalt. Ueber diesen, der im Wasser meistens als Ferrocarbonat vorliegt, kann man sich schnell orientiren durch längeres Kochen von 2 bis 3 l Wasser, unter Ersatz des verdampfenden durch destillirtes, wodurch das Eisen als Ferrihydroxyd gefällt wird. In diesem Niederschlage kann die Eisenmenge leicht quantitativ ermittelt werden durch Lösen desselben in heisser verdünnter Schwefelsäure, Reduction des Eisenoxydes mittelst nascirendem Wasserstoff durch Zinkzusatz und Titration mittelst Kaliumpermanganatlösung von bestimmtem Gehalt.

Natriumchlorid. Der Gehalt daran lässt sich mit Zuverlässigkeit mittelst $^1/_{10}$ Normallösung von Silbernitrat bestimmen, bei Anwendung von Kaliumchromat als Indicator. (900 ccm Wasser, mit einigen Tropfen einer concentrirten Lösung von Kaliumchromat versetzt, werden mit $^1/_{10}$ Normallösung von Silbernitrat bis zur beginnenden röthlichen Färbung versetzt. 1 ccm $^1/_{10}$ Normallösung von Silbernitrat = 0,00354 Cl = 0,00584 NaCl.)

Härtebestimmung des Wassers. Diese geschieht mittelst einer Lösung von Kaliumseife, deren Titer mittelst einer Calciumchloridlösung von bestimmtem Gehalte festgestellt wurde. Bei der Ausführung werden 100 ccm des zu prüfenden Wassers mit 5 ccm einer concentrirten gesättigten Sodalösung versetzt und hierauf unter lebhafter Bewegung mittelst eines Glasstabes in einem nicht zu weiten Becherglase so lange tropfenweise einer titrirten Seifenlösung zugesetzt, bis ein noch nach 5 Minuten bleibender dichter Schaum auf der Flüssigkeit stehen bleibt. Sobald die Calcium- und Magnesiumverbindungen der Fettsäuren und Oelsäuren unlöslich ausgefallen sind, tritt die bleibende Schaumbildung ein.

Darstellung der Seifenlösung[1]). Diese geschieht durch Auflösen von 56 Thln. Kaliumseife in 1000 Thln. verdünntem Alkohol von 56° Tralles.

Die Kaliumseife erhält man am einfachsten durch Zerreiben von 950 Thln. Bleipflaster mit 40 Thln. Kaliumcarbonat in der Wärme und Digestion dieser Masse mit höchst rectificirtem Alkohol, der die Kaliumseife aufnimmt und dieselbe nach Destillation oder Verdunsten zurücklässt.

Calciumchloridlösung von bestimmtem Gehalte. Eine solche erhält man für diesen Zweck am besten durch Lösen von 2,5 g gefälltem, chemisch reinem Calciumcarbonat in verdünnter Salzsäure, Verdampfen zur Trockne und Wiederaufnahme dieser Masse mit 1000 ccm Wasser.

Man sucht die Correctur dieser beiden Lösungen so festzustellen, dass 100 ccm Chlorcalciumlösung = 36 ccm Seifenlösung sind. In diesem Falle zeigen 3 ccm Seifenlösung 1 deutschen Härtegrad an. Ein deutscher Härtegrad giebt 1 Thl. CaO in 100000 Wasser an.

Betrieb. Essiggut. Bei dem Betriebe der Spiritusessigfabrikation (Schnellessigfabrikation) kommen wiederholt die Prüfungen des Essiggutes auf seinen Gehalt an bereits gebildeter Essigsäure (Aldehyd unter Umständen) in Betracht, welche nach denselben Methoden und Principien zur Durchführung gelangen, welche auch bei dem fertigen Producte zur

[1]) Vergl. auch S. 9.

Geltung kommen, weshalb dort Alles hinsichtlich dieser Prüfung zusammengefasst werden soll.

Essigbildungsprober. Balling hat mit Berücksichtigung der Beziehungen eines Essiggutes und des daraus gefertigten Essigs hinsichtlich der specifischen Gewichte einen Essigbildungsprober construirt, eine Aräometerspindel, welche in das Essiggut und den daraus hergestellten Essig eingetaucht wird und hierbei den Gehalt an wasserfreier Essigsäure berechnen lässt. Die Beobachtungen Balling's gehen namentlich dahin, dass sich das specifische Gewicht eines Essiggutes in Folge der Bildung von 1 Proc. wasserfreier Essigsäure um 0,0034 erhöht. Bei dem Instrumente ist der 0-Punkt derjenige, bis zu welchem dasselbe in reinem Wasser einsinkt. Sinkt beispielsweise dieses Aräometer im Essiggute bis $1^1/_2{}^0$ über 0, im Essig bis 3^0 ein, so liegt eine Differenz von $4^1/_2{}^0$ vor, welche einen Gehalt von $4^1/_2$ Proc. wasserfreier Essigsäure anzeigt.

Ausbeute. Theoretisch liefern 100 g Alkohol 130,4 g Essigsäurehydrat und 39,1 g Wasser oder 1 kg Alkohol giebt 1,304 kg Essigsäurehydrat und 0,391 kg Wasser.

Bronner hat (Lehrbuch der Essigsäurefabrikation 1876. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn) eine Tabelle für die Praxis in dieser Richtung berechnet, welche hier folgen soll.

Gemisch, enthaltend Alkohol in Volumprocenten.	Ist ein Gemisch aus Kilogrammen		Giebt		Zusammen Essig.	Der Essig enthält Procente an Essigsäurehydrat.
	Alkohol.	Wasser.	Essigsäurehydrat.	Wasser.		
1	0,8	99,2	1,0	99,5	100,5	1,0
2	1,6	98,4	2,1	99,0	101,1	2,1
3	2,4	97,4	3,1	98,5	101,6	3,1
4	3,2	96,8	4,2	98,0	102,2	4,1
5	4,0	96,0	5,2	97,6	102,8	5,1
6	4,8	95,2	6,3	97,1	103,3	6,0
7	5,6	94,4	7,3	96,6	103,9	7,0
8	6,4	93,6	8,3	96,1	104,4	8,0
9	7,2	92,8	9,4	95,6	105,0	8,9
10	8,0	91,9	10,4	95,0	105,4	9,9
11	8,9	91,1	11,6	94,6	106,2	10,9
12	9,7	90,3	12,6	94,1	106,7	11,8

Erzeugniss. Essig. *Uebersicht.* Die Essigsorten des Handels lassen sich nach dem Gehalte an Essigsäurehydrat ($C_2H_4O_2$) unterscheiden, von welchem sie 2 bis 13 bis 14 Proc. enthalten. Essigsprite (doppelter, dreifacher Essig) enthalten 6 bis 12 bis 14 Proc. Essigsäurehydrat, Weinessige 6 bis 9 Proc.; die gewöhnlichen Beeren- oder Getreideessige 2 bis 7 Proc., die Schnellessige 3 bis 5 Proc.

Ein guter Speiseessig soll mindestens 3 Proc. Essigsäurehydrat enthalten.

Je nach dem Rohmateriale besitzen ferner die verschiedenen Essigsorten charakteristische, färbende, aromatische Zusätze.

Der Weinessig, von gelbweisser bis rother Farbe, besitzt ein Durchschnitts-Specif. Gewicht von 1,018 (Schwankungen von 1,013 bis 1,012), er enthält neben Essigsäure freie Wein- und Aepfelsäure in Spuren, Weinstein, etwas Glycerin, Bernsteinsäure, ebenso mehr oder weniger die Bouquetbestandtheile (Essigester etc.), auch Spuren von Aldehyd.

Der Bieressig (Malzessig, Getreideessig) ist reich an Nebenbestandtheilen, löslichen Albuminaten, Dextrin, Zucker (Maltose) in kleinen Mengen, Phosphaten, überhaupt Bestandtheilen des Malzauszuges.

Die Obstessige enthalten neben Essigsäure die Bestandtheile der betreffenden Fruchtsäfte, vor Allem äpfelsaure Salze, Bernsteinsäure, Aepfelsäure.

Der Spiritusessig (Schnellessig) enthält neben Essigsäure die Mineralbestandtheile des Wassers, welches beim Herstellen des Essiggutes benutzt wurde, ferner Caramel und öfter Spuren von Aldehyd.

Der Rübenessig, der auch als Handelswaare, wenn gleich seltener, in Betracht kommt, ist reich an Mineralbestandtheilen, färbenden Substanzen, er enthält Reste stickstoffhaltiger Stoffe, Spuren von Zucker etc.

Gehalt. Aräometrische Bestimmung. Die Essigsäure zeigt beim Vermischen mit Wasser eigenthümliche Verhältnisse hinsichtlich des specifischen Gewichts. Beim Vermischen eines Essigsäurehydrates mit Wasser bis zu 30 Proc. findet eine Contraction statt, das specifische Gewicht ist 1,0748, von hier an bis zu ca. 127 Proc. Wasserzusatz nimmt das specifische Gewicht wieder ab und erreicht dasjenige des Essigsäurehydrates, nämlich 1,0553. Verschiedene Tabellen über den Gehalt an Essigsäurehydrat nach dem specifischen Gewichte sind aufgestellt worden, von welchen die von A. C. Oudemans als die zuverlässigste bezeichnet werden kann. (Mollerat, Mohr, Ure u. A. haben sich mit derselben Frage beschäftigt.)

Aus dieser Tabelle, welche folgt, lässt sich ersehen, dass z. B. eine Säure von 43 Proc. Essigsäurehydrat dasselbe specifische Gewicht besitzt wie das Hydrat selbst, ferner dass eine Säure von 1,0748 specif. Gew. 77 bis 80 Proc. Hydrat enthält, ja dass auch den specifischen Gewichten zwischen 1,055 und 1,0748 je zwei verdünnte Säuren entsprechen, eine mit weniger als 77, andere mit mehr als 80 Proc. Essigsäurehydrat.

Tabelle über den Gehalt einer Essigsäure an Hydrat von A. C. Oudemans (specifisches Gewicht bei 15° C.).

Procent Essigsäure-hydrat	Specifisches Gewicht	Procent Essigsäure-hydrat	Specifisches Gewicht	Procent Essigsäure-hydrat	Specifisches Gewicht	Procent Essigsäure-hydrat	Specifisches Gewicht
100	1,0553	74	1,0744	48	1,0598	22	1,0311
99	1,0580	73	1,0742	47	1,0589	21	1,0298
98	1,0604	72	1,0470	46	1,0580	20	1,0284
97	1,0625	71	1,0737	45	1,0571	19	1,0270
96	1,0644	70	1,0733	44	1,0562	18	1,0256
95	1,0660	69	1,0729	43	1,0552	17	1,0242
94	1,0674	68	1,0725	42	1,0543	16	1,0228
93	1,0686	67	1,0721	41	1,0533	15	1,0214
92	1,0696	66	1,0717	40	1,0532	14	1,0200
91	1,0705	65	1,0712	39	1,0513	13	1,0185
90	1,0713	64	1,0707	38	1,0502	12	1,0171
89	1,0720	63	1,0702	37	1,0492	11	1,0157
88	1,0726	62	1,0697	36	1,0481	10	1,0142
87	1,0731	61	1,0691	35	1,0470	9	1,0127
86	1,0736	60	1,0685	34	1,0459	8	1,0113
85	1,0739	59	1,0679	33	1,0447	7	1,0098
84	1,0742	58	1,0673	32	1,0436	6	1,0083
83	1,0744	57	1,0666	31	1,0424	5	1,0067
82	1,0746	56	1,0660	30	1,0412	4	1,0052
81	1,0747	55	1,0653	29	1,0400	3	1,0037
80	1,0748	54	1,0646	28	1,0388	2	1,0022
79	1,0748	53	1,0638	27	1,0375	1	1,0007
78	1,0748	52	1,0631	26	1,0363	0	0,9992
77	1,0748	51	1,0623	25	1,0350		
76	1,0747	50	1,0615	24	1,0337		
75	1,0746	49	1,0607	23	1,0324		

Mit Berücksichtigung dieser Verhältnisse, sowie des Umstandes, dass wohl alle Essigsorten neben Essigsäure Körper (färbende, aromatische etc.) enthalten, welche das specifische Gewicht beeinflussen, ist daher die aräometrische Bestimmung des Essigsäuregehaltes im fertigen Essig, der Essigsäure, auch des Essiggutes unter allen Umständen zu verwerfen und die Feststellung des Säuregehaltes stets auf acidimetrischem Wege durchzuführen.

Es dürfte von Interesse sein, hier der neuesten Versuche von M. A. v. Reiss (Annalen d. Physik N. F. X, 291) zu gedenken, welche beabsichtigen, mit Bezugnahme auf die abnormen Aenderungen der Dichte von Gemischen von Wasser und Essigsäure die Frage zu entscheiden, ob und welche Beziehungen zwischen den Dichtigkeiten und specifischen Wärmen dieser Gemenge bestehen. Aus diesen Versuchsresultaten geht hervor, „dass für die Gemische, welche mehr als 85 Proc. Essigsäure enthalten, die specifische Wärme zunächst kleiner ist, als die aus den Bestandtheilen berechnete, dass bei weiterem Wasserzusatze die specifische Wärme grösser als die berechnete ist und ihr Maximum bei 77 Proc. erreicht. Dieses Maximum entspricht dem dritten Hydrate der Essigsäure, welches unter allen Gemischen von Wasser und Essigsäure die grösste Dichtigkeit hat. Bei Vermehrung des Wassergehaltes nähert sich die beobachtete specifische Wärme wieder der berechneten mittleren und kommt ihr am nächsten bei 65,9 Proc. Essigsäure, dem dritten Hydrate entsprechend. Die Curve steigt wieder und erreicht ein drittes Maximum bei 56 Proc. in der Nähe des vierten Hydrats, von wo sie allmälig gegen die Gerade abfällt.

Acidimetrische Bestimmung. *Uebersicht.* Es kommen zur Anwendung Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat (England 1818 gesetzlich), Calciumhydroxyd (Taylor), Ammonhydroxyd, Kalium-, Natriumhydroxyd, auch die Carbonate der alkalischen Erden.

Es entstanden seiner Zeit verschiedene Instrumente von Leuchs, Descroizilles u. A., in welchen diese Neutralisationsarbeiten ausgeführt wurden und zwar mit Zuhülfenahme von Lackmustinctur als Indicator. Ja noch immer treffen wir im Verkehre die Bezeichnungen 60graniger oder auch 60gradiger Essig, welche uns beweisen, dass die Sättigung der Essige mit gewogenen Mengen von Alkalicarbonaten zum Zwecke der Bestimmung der Stärke derselben, d. h. des Gehaltes an Essigsäurehydrat bei dem Betriebe, ja mitunter bei dem Manne der Wissenschaft, aufrecht erhalten werden. Dieser veralteten unzuverlässigen, ja zu grossen Missverständnissen führenden Bezeichnungsweise und Methode muss mit aller Entschiedenheit entgegengewirkt werden, weshalb auch die Art und Weise der Ausführung dieser Arbeit hier nicht beschrieben, nur zum Verständniss der Bezeichnung „granig" oder „gradig" beigetragen werden soll [1]). Dreissiggranig heisst beispielsweise ein Essig, von welchem 1 Unze (480 Gran) durch 30 Gran Alkalicarbonat (selbstverständlich chemisch reines) neutralisirt wird.

Die Methoden der Wägung mussten verdrängt werden durch die Methode der sogenannten Acidimetrie, der Bestimmung freier Säuren auf volumetrischem Wege mittelst Normallösungen von Aetzkali, Aetznatron oder Aetzammoniak. Otto hat unstreitig das Verdienst, diese volumetrische Methode in den Grossbetrieb der Essigfabrikation eingeführt zu haben, dieselbe wurde von Mohr, Bronner u. A. weiter ausgebildet.

Fehlerhafte Methoden. Bevor Ref. zur näheren Schilderung der Ausführung einerseits der Otto'schen Acetometerprobe, sowie des volumetri-

[1]) Dass diese Bestimmungsmethode und Berechnung sich so lange erhalten kann, darf uns nicht wundern. Hat doch die deutsche Pharmacopoe noch immer dieses Princip bei der Prüfung der Essigsorten vorgeschrieben.

schen Verfahrens übergeht, mögen hier noch Essigprüfungsmethoden, zur Feststellung des Gehaltes an Essigsäurehydrat bestimmt, Erwähnung finden, theils aus früherer Zeit, theils aus neuerer stammend. Dieselben aber mit empfehlenden Worten hier zu vertreten, ist Ref. ausser Stande, da dieselben theils mancherlei Fehlerquellen, theils unzweckmässige, für die Praxis zu zeitraubende Manipulationen besitzen, vor allem aber, wie eigene Erfahrung gezeigt hat, der volumetrischen Methode gegenüber ungenaue Resultate liefern und auch stets einen geübteren Arbeiter voraussetzen.

Es gehören hierher unter Anderen:

1. Die Vorschläge von Runge, Winkler u. A. Calciumcarbonat (frei von Magnesia), als Neutralisationsmittel zu benutzen und zwar in der Weise, dass eine abgewogene Menge desselben in eine gewogene Menge Essig gebracht und der ungelöste Theil abfiltrirt und gewogen wird. Aus dem Gewichtsverlust lässt sich die Menge der Essigsäure berechnen. In der Lösung des Calciumacetats kann quantitativ zur Controle das Calcium bestimmt werden. (Fehlerquellen: ein Theil des Essigs bleibt ungesättigt, die freie Kohlensäure wirkt lösend auf das Calciumcorbonat.)

2. Der Vorschlag von Alexander Müller, für stark gefärbte Essige.

In einen Glaskolben mit doppelt durchbohrtem Korke versehen durch welchen eine Trichterröhre und eine knieförmige Glasröhre, die nur in den Kolben hineinragt, gehen, bringt man eine abgewogene Menge Essig, der mit einigen Tropfen Salmiaklösung versetzt wird, erwärmt, unter stetigem Zusatz von kleinen Mengen Normalnatronlösung, bis eine Ammoniakentwickelung beginnt, welche durch ein in der Knieröhre befindliches geröthetes Lackmuspapier erkannt werden kann.

3. Das Princip der Bestimmung und Feststellung der Essigsäure durch Wägung der Kohlensäuremenge, welche aus sogenanntem doppelt kohlensaurem Natrium (Mononatriumcarbonat) durch eine bestimmte Menge Essig ausgetrieben wird. Fresenius und Will haben in einem kleinen Werkchen (Neue Verfahrungsweise zur Prüfung der Potasche und Soda, Aschen, der Säuren, besonders des Essigs etc. Heidelberg 1843, Verlag von C. F. Winter) zuerst diese Methode in die analytische Praxis eingeführt, welche im Principe für Essigprüfung in neuerer Zeit von H. Vohl (Bericht der deutsch. chem. Gesellschaft 10, S. 1807) wieder empfohlen wurde, wobei ein hierzu geeigneter, dem Fresenius'schen gegenüber etwas modificirter Apparat beschrieben wird. — C. Jehn (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, S. 2108) schlägt denselben Apparat vor, sucht aber die entweichende Kohlensäure volumetrisch festzustellen, eine Methode, welche, von Vohl schon mit Recht kritisirt, nur dann genaue Resultate geben kann, wenn eine Correction für die durch Schütteln aus der Flüssigkeit nicht zu entfernende Kohlensäure angebracht wird. — A. Lolieu (Journ. de médecine chirurgie et pharmacolog. 1877) bringt ebenfalls dasselbe Princip in Empfehlung.

Volumetrische Bestimmung des Gehaltes an Essigsäure. Obwohl Otto durch die Einführung seines Acetometers eigentlich die volumetrische Methode in die Praxis einführte, hat derselbe selbst das Instrument später verlassen, nachdem es zuvor noch verbessert war, und ist zum volumetrischen Verfahren mit Anwendung der bekannten Messinstrumente, Pipetten und Büretten übergegangen. Trotzdem glaubt Ref. auf den Gebrauch und die Einrichtung des Acetometers hier in Kürze eingehen zu sollen, da das Instrument noch vielfache Verwendung findet.

(Acetometrische Bestimmung.) Das Acetometer besteht aus einer unten zugeschmolzenen, 12 cm langen, 1,7 cm weiten Röhre mit folgenden genau abgegrenzten Räumen.

Der Raum bis an den Punkt *a* fasst 1 ccm, der Raum zwischen *a* und *b* 10 ccm Flüssigkeit, die Räume zwischen *b*, *c*, *d* und *e* fassen je 2 ccm und sind noch in vier Theile getheilt. Die Zahlen 1, 2, 3 etc. zeigen direct Procente von wasserfreier Essigsäure an.

Fig. 166.

Beim Gebrauche des Instrumentes wird der Raum bei *a* zunächst mit Lackmustinctur, hierauf der Raum *ab* mit dem zu prüfenden Essig oder Essiggut gefüllt und nun unter Umschütteln so lange eine Lösung von Normalalkali (Normalnatron, -Kali oder -Ammoniak) zugesetzt, bis die rothe Farbe der Flüssigkeit gerade wieder blau geworden ist. Ist z. B. bis zur Zahl 4 Normalalkali nothwendig gewesen, so enthält der Essig 4 Proc. wasserfreier Essigsäure, welche leicht auf Essigsäurehydrat umgerechnet werden können, da 51 wasserfreier Essigsäure gleich 60 Essigsäurehydrat entsprechen (hier z. B. $51 : 60 = 4 : x$).

Sollen die gefundenen Procentzahlen an wasserfreier Essigsäure oder Essigsäurehydrat auf Grane nach der alten Bezeichnungsweise umgerechnet werden, so bedarf es einer einfachen Multiplication und zwar mit 6,5 bei wasserfreier Essigsäure, mit 5,5 bei Essigsäurehydrat, oder einer Division mit denselben Zahlen, wenn Grane in Gewichtsprocente umzuwandeln sind. Ein Essig mit 4 Proc. wasserfreier Essigsäure ist $(4 \times 6{,}5) = 26$ granig [1]).

(Acidimetrische Probe). Die Ausführung derselben geschieht in folgender Weise:

---

[1]) Der Theilstrich bei β hat den Zweck, das Instrument auch bei Flüssigkeiten zu verwenden, die mehr als 12 procentige Essigsäure enthalten. Man füllt dann nur den Raum von *a* bis β mit Essig, giesst bis *b* Wasser zu und verdoppelt nachher das Resultat, da das zwischen *a* und β liegende Volum gerade halb so gross ist als das zwischen *a* und *b*. Das Verfahren ist aber für concentrirte Essige, falls man keine, dem Unterschied im specifischen Gewicht zwischen Wasser und Essigsäure Rechnung tragende Correction anbringt, nicht genau.

Bei Essigsorten, speciell Speiseessigsorten, welche nicht zu stark gefärbt sind, werden am besten 10 ccm des zu prüfenden Essigs mit derselben Menge destillirten Wassers verdünnt, mit einigen Tropfen Lackmustinctur oder noch besser Phenolphtaleïnlösung (1 : 400) versetzt und nun mit Normalalkali so lange, bis vollkommene Neutralität, resp. eine Spur Alkaliüberschuss vorhanden ist. Bei Anwendung von Lackmustinctur als Indicator empfiehlt es sich für den weniger Geübten, zum Zwecke der sicheren Erkennung der Neutralisation ein Becherglas mit destillirtem Wasser und zwar demselben Volumen, wie die Essigprobe, zu füllen, und mit derselben Menge Lackmustinctur zu versetzen. Diese Flüssigkeit wird auf weissem Grunde neben die Essigprobe gestellt und nun so lange Normalalkali in die Essigprobe zugesetzt, bis die vollkommen blaue, ursprüngliche Lackmusfärbung, welche das mit Lackmus gefärbte Wasser zeigt, wieder vorliegt. Es muss hier stets bis zum Auftreten der blauen Färbung neutralisirt werden.

Bei Anwendung von Phenolphtaleïnlösung ist das Ende der Neutralisation durch die sofort auftretende rothe Färbung angezeigt.

Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normalalkali geben halbirt direct den Gehalt an wasserfreier Essigsäure an, welche leicht auf Hydrat, wie oben erwähnt, umgerechnet werden kann.

[Bei der erwähnten Ausführung, die für die Untersuchung der Speiseessige des Handels vollkommen zulässig ist, vernachlässigt man das specifische Gewicht, welches bei gewöhnlichen Speiseessigen 1,011 durchschnittlich beträgt. 100 ccm Normalalkali zeigen 5,1 g wasserfreier Essigsäure an, demnach wären $5{,}1 \times 1{,}011 = 5{,}04$ bei der Probe, streng genommen, abzuwägen. Diese $^4/_{100}$ ccm können jedoch in diesem Falle vernachlässigt werden.]

Genauer arbeitet man selbstverständlich, was auch bei stärkeren Essigsorten und den Essigsäuren verschiedener Concentration absolut nothwendig ist, wenn man die Mengen der, Essigsäure enthaltenden, Flüssigkeiten abwägt, und zwar im Aequivalent, in Decigrammen ausgedrückt, also 5,1 g, wenn man die Menge der wasserfreien Essigsäure erfahren will, 6,0 g, wenn es sich um directe Ermittelung der Essigsäurehydratmengen handelt.

Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normalkali giebt in diesem Falle direct die Procentmengen von Essigsäure an.

Will man aber das Wägen vermeiden, so ist stets vor dem Abmessen der Essigprobe das specifische Gewicht des Essigs mittelst Aräometer oder auf andere Weise festzustellen und bei der Arbeit resp. Berechnung zu berücksichtigen. Ist z. B. das specifische Gewicht eines Essigs 1,018 und man benutzt 10 ccm zur acidimetrischen Probe, so wägen selbstverständlich $10 \text{ ccm} = 10 \times 1{,}018 = 10{,}18$ g. Allgemein lässt sich bei derartigen Bestimmungen eine einfache Formel für die Berechnung aufstellen:

Bedeutet bei Anwendung von 10 ccm Essig n die Anzahl der Cubikcentimeter Normalkali, s das specifische Gewicht des Essigs, so ist der Gehalt p an Essigsäurehydrat in Gewichtsprocenten

$$p = 0{,}6 \,.\, \frac{n}{s}.$$

Selbstverständlich können nun auch die Normalalkalilösungen (Normalkali, Normalnatron oder Normalammon) in anderer Weise hergestellt werden, so dass, wie Bronner sehr zweckmässig empfiehlt, bei Anwendung von 10 ccm Essig jeder Cubikcentimeter der Normalkalilösung 1 Proc. Essigsäurehydrat anzeigt. In diesem Falle muss das Normalalkali so gestellt sein, dass 10 ccm $= 16^2/_3$ ccm Normaloxalsäure genau neutralisiren.

Liegen stark gefärbte Essige zur Prüfung vor, so werden Phenolphtaleïnlösung wie Lackmustinctur als Indicatoren unsicher und man wendet Lackmuspapier an, welches während der Neutralisation mit der Flüssigkeit beständig betupft wird, um auf diese Weise die Neutralität festzustellen.

Endlich können Essige zur Prüfung gelangen, welche empyreumatische Producte oder freie Mineralsäuren enthalten, in welchen daher direct eine acidimetrische Probe unmöglich ist.

In solchen Fällen werden abgemessene Proben, deren specifisches Gewicht bestimmt ist, mit Natrium-, Kaliumcarbonat oder Barytwasser neutralisirt und hierauf im Wasserbade unter Phosphorsäurezusatz destillirt (Fresenius) und zwar fast zur Trockne. Der Rückstand wird mit etwas Wasser einer erneuten Destillation unterworfen. In den beiden vereinigten Destillaten nimmt man die acidimetrische Probe vor.

Endlich ist noch des Kiefer'schen Reagenzes zu erwähnen, einer Lösung von Kupferoxydsulfat mit Kupferoxydammoniak, welches in der Acidimetrie als neutralisirende Flüssigkeit Anwendung findet, die Neutralität wird durch das Entstehen eines Niederschlages von Kupferhydroxyd angezeigt. Bei Anwendung dieses Reagens darf zunächst keine Weinsäure, Aepfelsäure, Oxalsäure etc. vorhanden sein, ferner ist die grösste Verdünnung des Essigs nothwendig, da es sonst nicht möglich ist, die Ausscheidung von Kupferhydroxyd zu beobachten, weil dieses sich in Kupferacetat löst.

Darstellung der Normallösungen. *Normaloxalsäure:* Man löst 63 g, bei 60^0 oder 70^0 oder in der Sonne getrocknete, krystallisirte, chemisch reine Oxalsäure in 1 l Wasser. Die Reinigung geschieht durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder aus, Salzsäure oder Salpetersäure in kleinen Mengen enthaltendem, heissem Wasser.

Normalkali: 39 g reines Natriumhydroxyd (Aetznatron) oder 56,11 g Kaliumhydroxyd werden in circa 950 g destillirten Wassers gelöst, hierauf stellt man mittelst der Normaloxalsäure bei Anwendung der erwähnten Indicatoren durch wiederholte Proben und Verdünnung die Uebereinstimmung gleicher Volumina Normalsäure und Normalalkali zur vollkommenen Neutralisation fest.

Normalammoniaklösung. Man kann jeden beliebigen Salmiakgeist benutzen, muss vor Allem dessen specifisches Gewicht ermitteln, um zu erfahren, welche Verdünnung mit Wasser nothwendig ist, um dann ebenfalls durch weitere Sättigungsproben die Richtigkeit der Lösung festzustellen. Mit Hülfe der folgenden von Bronner (Lehrbuch der Essigfabrikation, S. 25. Fr. Vieweg & Sohn, 1876) mitgetheilten Tabelle ist es leicht, sich zu orientiren. Der Salmiakgeist habe z. B. ein specif. Gewicht von 0,9602, dann sind 181,9 ccm dieses Salmiakgeistes bis zum Liter mit Wasser zu verdünnen.

Ammoniakflüssigkeit		Zu einem Liter Normalammoniaklösung sind erforderlich		Zu einem Liter Ammoniakflüssigkeit (s. unten) sind erforderlich	
Gehalt in Procenten	Specif. Gew. bei 10 Proc.	in Grammen	in Cubikcentimetern	in Grammen	in Cubikcentimetern
10,000	0,9593	170,00	177,2	283,3	295,3
9,875	0,9597	172,36	179,6	286,9	298,9
9,750	0,9602	174,72	181,9	290,6	302,6
9,625	0,9607	177,08	184,3	294,3	306,3
9,500	0,9612	179,44	186,6	298,2	310,2
9,375	0,9616	181,80	189,0	302,2	314,2
9,250	0,9621	184,16	191,4	306,3	318,4
9,125	0,9626	186,52	193,7	310,6	322,7
9,000	0,9631	188,89	196,1	314,8	326,8
8,875	0,9636	191,84	199,1	319,2	331,3
8,750	0,9641	194,79	202,0	323,8	335,7
8,625	0,9645	197,74	205,0	328,4	340,5
8,500	0,9650	200,69	207,9	333,3	345,4

Phenolphtaleïnlösung: Ein Gramm Phenolphtaleïn wird in 400 g verdünnten Alkohols gelöst. Gesetzlich ist bei der Prüfung des denaturirten Spiritus eine Lösung von 1 : 500 empfohlen, Referent hält dieselbe aber für etwas zu verdünnt.

Lackmustinctur: Eine beliebige Menge käuflichen Lackmus wird zuerst mit etwas kaltem destillirtem Wasser abgespült und hierauf in einem offenen Gefässe an einem vor Säuredämpfen geschützten Orte mit Wasser circa 24 Stunden unter Umrühren stehen gelassen. Diese durch Absetzen oder Filtration durch schwedisches Filtrirpapier geklärte Lösung bewahrt man in offenen oder nur lose mit Papier bedeckten Gefässen auf.

Für die Richtigstellung der Normalalkalilösungen sei ausserdem auf eine Mittheilung von P. Bronner (Dingler's polytechn. Journal, 162. Bd., S. 290), deren wesentlicher Inhalt hier mitzutheilen ist, verwiesen. Bronner giebt über die Herstellung von Normalammon- oder Natronlösung von bestimmtem Gehalt, für den Grossbetrieb geeignet, nachstehende Vorschriften:

1) Um eine Ammon- oder Natronlösung herzustellen, welche bei Anwendung von 10 g Essig (oder der entsprechenden Anzahl Cubikcentimeter, mit Hülfe des specifischen Gewichtes festgestellt) für jeden verbrauchten Cubikcentimeter Normalalkalilösung 1 Proc. wasserfreie Essigsäure anzeigt, müssen 19,6 ccm Normaloxalsäure 10 ccm Normalalkalilösung sättigen. Eine Ammoniaklösung, welche diesen Anforderungen entspricht, zeigt bei 14° C. ein specif. Gewicht von 0,9857.

2) Eine Ammonlösung, von welcher unter denselben Bedingungen 10 ccm = 19,6 ccm Normaloxalsäure sättigen, zeigt für jeden Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Proc. wasserfreie Essigsäure an und besitzt ein specif. Gewicht von 0,9985.

3) Ammonflüssigkeit, von welcher 10 ccm = 16,6 ccm Normaloxalsäure sättigen, zeigt für einen verbrauchten Cubikcentimeter = 1 Proc. Essigsäurehydrat an und hat ein specif. Gewicht von 0,9878.

4) Ammonflüssigkeit, von welcher 10 ccm = 30,1 ccm $^1/_{10}$ Normaloxalsäure sättigen, zeigt bei Anwendung von 10 ccm Essig in den verbrauchten Cubikcentimetern die Anzahl Grane reinen Kaliumcarbonats an, welche zur Neutralisation von einer Unze Essig nothwendig sind.

Unterscheidung der Essigsorten. Die Erkennung der Essige verschiedener Abstammung ist als solche kaum mit Sicherheit durchführbar. Einige Gesichtspunkte lassen sich jedoch als verwerthbar zur speciellen Charakterisirung aufstellen, welche hier noch eine Stelle finden sollen.

Bieressig zeigt beim Schütteln charakteristisches Schäumen, ferner mit Salpetersäure angesäuert die charakteristische Phosphorsäurereaction mittelst Ammonmolybdat, er giebt ausserdem, auf das halbe Volumen verdampft, mit dem doppelten Volumen Alkohol vermischt, flockige Ausscheidungen, welche in wässeriger Lösung Kupfersalze bei Gegenwart freien Alkalis reduciren.

Cideressig (Apfel- oder Birnessig) ist an seinem Aepfelsäuregehalt zu erkennen und in Folge dessen auch nachweisbar im Weinessig, Schnellessig etc. Die durch Verdampfen concentrirten Essige geben in diesem Falle mit Bleiacetat weisse Fällungen, in denen leicht nach Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff die Aepfelsäure nachgewiesen werden kann. Auch genügt es, die mit Bleiacetat erhaltene Fällung mit kochendem Wasser zu behandeln, aus welchem sich nach mehrstündigem Stehen Krystalle von äpfelsaurem Calcium ausscheiden, die unter Wasser beim Erwärmen schmelzen. Nach Chevalier soll Cideressigextract, in Wasser gelöst, durch Bleiacetat gelbgrün, Weinessigextract, ebenso behandelt weiss gefällt werden (?).

Verfälschungen des Essigs. Uebersicht. Unter den jetzt noch zu beobachtenden Verfälschungen des Essigs, die übrigens immer seltener vorkommen, sind zu nennen: Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure, seltener Salpetersäure), Weinsäure, scharfe Gewürze in Form von spanischem Pfeffer, Kellerhals, Aronwurzel, Galgantwurzel, Ingwer, Paradieskörner etc. (letzteres wohl kaum jetzt mehr zu beobachten).

Freie Mineralsäuren (*Qualitative Prüfung*). Die Erkennung derselben gelingt am einfachsten und zuverlässig ($^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ Proc. freier

Salz- oder Schwefelsäure) durch Anwendung einer Lösung von Methylviolett (0,01 in 100 ccm Wasser gelöst). Circa 20 bis 25 ccm Essig werden mit 4 bis 5 Tropfen dieser Lösung versetzt. Tritt sofort eine grünblaue bis grüne Färbung ein, so sind Mineralsäuren sogar in verhältnissmässig grösseren Mengen vorhanden (Witz). Bleibt die violette Färbung unverändert, so verdampft man diese Probe Flüssigkeit im Wasserbade bis auf $^1/_3$, um zu sehen, ob bei der Concentration nicht Umwandlungen der Farbe in Grün und Grünblau stattfinden. — Ist die Gegenwart von Mineralsäuren auf diese Weise festgestellt, so werden sich zweckmässig zwei weitere Proben anreihen, um zu constatiren, ob Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure beigemengt sind:

1) Verdampfen von circa 30 bis 40 ccm Essig im Wasserbade bis fast zur Trockne und Einwerfen eines Stückchens Rohrzucker, der bei Gegenwart von Schwefelsäure sofort eine Schwärzung erfährt (Runge).

2) 40 bis 50 ccm Essig werden der Destillation (am bestem in einem Fractionirkölbchen mit angelegtem Kühlrohre) unterworfen, es wird ungefähr die Hälfte abdestillirt. Im Destillate ist mit Silbernitrat die Salzsäure, mittelst Brucin und Schwefelsäure, mit Indigolösung oder mit der Eisenvitriolprobe die freie Salpetersäure nachzuweisen. (Man lasse sich nicht verleiten, directe Proben auf Schwefelsäure und Salzsäure mittelst Bariumchlorid und Silbernitrat anzustellen, da die Wässer, die bei der Essigfabrikation benutzt werden, zu oft reich an Schwefelsäure und Kochsalz sind.)

J. Huber (Correspondenzbl. d. analyt. Chem. Bd. I, S. 3) wendet molybdänsaures Ammon an, welches, mit Mineralsäuren enthaltendem Essig auf Platinblech verdampft, blau wird. (Böttger wendet sich in seinem Notizblatt, 1878, sehr mit Recht gegen diese Methode.)

R. Spence und A. Esilmann (Chem. News, Bd. XXXVII, S. 211) wenden eine Lösung von Eisenperacetat an (durch Lösung von 10 g Eisenalaun, 8 g krystallisirtem essigsaurem Natrium in 1000 g Essigsäure [8 Proc.] hergestellt), welche durch freie Mineralsäuren gelb gefärbt wird. — Böttger benutzt die Umwandlung kleiner Mengen Stärke durch Mineralsäuren in Dextrin und Zucker.

Nessler (Pharm. Centralhalle, 1877, S. 329) wendet mit Zuckerlösung getränkte Papierstreifen von 30 bis 44 cm Länge an, welche 24 Stunden in den auf Schwefelsäure zu prüfenden Essig eingehängt werden. Beim Trocknen werden die eingetauchten Stellen der Streifen gebräunt und geschwärzt.

E. Donath (Pharmac. Zeitung, 1879, S. 385) weist noch 0,1 Proc. freie Schwefelsäure im Essig mittelst Bleichromat nach, welches (10 g auf 20 ccm Essig) mit dem Essig erhitzt wird; derselbe giebt dann mit Jodkaliumlösung und Schwefelkohlenstoff Jodreaction.

Masset (Journ. de Pharmac., 1879) wendet salicylsaures Natrium an, das bei Gegenwart freier Mineralsäuren im Essig freie Salicylsäure abscheidet.

Zur Erkennung freier Mineralsäuren im Essig sind noch, wenn auch mit mehr oder weniger zweifelhaftem Erfolge, erwähnenswerth:

I. Methoden aus früherer Zeit stammend.

Bonnsdorf benutzte die durch freie Mineralsäuren auf Fernambuckpapier hervorgerufene bräunlichgelbe Färbung.

Kuhn empfahl gesättigte Brechweinsteinlösung, welche mit kleinen Mengen freier Mineralsäuren weisse Trübungen von ausgeschiedenem basischen Salze giebt.

II. Methoden, in neuester Zeit in Vorschlag gebracht.

Strohl benutzt Caliumoxalat zum Nachweis freier Mineralsäuren, indem zu 100 ccm Essig je 1 ccm $^1/_5$ Normallösung von Calciumchlorid und ebensoviel Ammonoxalat zugesetzt werden. Entsteht eine bleibende Trübung, so sind Mineralsäuren zugegen.

(*Quantitative Prüfung.*) Zur quantitativen Bestimmung beigemengter Mineralsäuren hat Witz die Neutralisation einer abgemessenen Menge Essigs, nachdem derselbe mit Methylviolett grün gefärbt, mittelst $^1/_{10}$ Normalkalilösung bis zum Uebergang der grünen Färbung in Violett vorgeschlagen. Eine gleiche Menge Essig wird mit Anwendung von Lackmus acidimetrisch bestimmt. Aus der gefundenen Differenz ergiebt sich die Menge der Essigsäure nach Abzug der Menge $^1/_{10}$ Normalkali, welches zur Neutralisation der vorhandenen Mineralsäuren nöthig war.

O. Hehner (Archiv d. Pharmac., 7, 399), der zum Nachweis freier Mineralsäuren die Thatsache benutzt, dass die Asche eines solchen verfälschten Essigs nicht alkalisch reagirt, schlägt vor, eine abgemessene Menge Essig mit $^1/_{10}$ Normalkalilösung etwas zu übersättigen, einzuäschern, um dann in dieser Asche die vorhandene Alkalescenz mittelst $^1/_{10}$ Normalsäure festzustellen. Hat man z. B. 20 ccm $^1/_{10}$ Natronlauge zugesetzt und nach dem Einäschern durch Titration gefunden, dass die Alkalinität nur noch 5 ccm entspricht, so sind 15 ccm Natronlauge von den Mineralsäuren des Essigs neutralisirt worden.

Organische Säuren und andere organische Beimengungen. Freie Weinsäure erkennt man leicht im Extracte von circa 200 bis 300 ccm Essig, welches mit Alkohol aufgenommen wird und dessen Lösung mit einem Kaliumsalze (Kaliumacetat oder -chlorid) Weinstein ausscheidet.

Aldehydbeimengungen werden leicht in dem mit Ammoniak übersättigten Essige an der Silberreduction erkannt, welche diese ammoniakalische Flüssigkeit beim Erwärmen auf Zusatz von Silbernitrat zeigt.

Die Erkennung beigemengter Gewürze endlich gelingt leicht dadurch, dass eine grössere Probe Essig (50 bis 100 ccm) mit einem Alkalicarbonat neutralisirt wird. Diese Lösung zeigt nun leicht den charakteristischen Geschmack und auch Geruch der betreffenden scharfen Gewürze.

Metallische Beimengungen (Kupfer, Blei und Zinn). Der Nachweis gelingt am sichersten in der Asche von 200 bis 500 ccm

des zu prüfenden Essigs nach bekannten Methoden. Schwefelwasserstoffgas wird hier ebenfalls zur Orientirung über diese Frage zu verwenden sein.

3) Holzessig und Essigsäure.

Uebersicht. Bei der Darstellung des Holzessigs, sowie auch der Essigsäure, welche grösstentheils jetzt aus Holz gewonnen wird, spielen als Rohmaterialien eine Rolle: das Holz der Eiche, Buche, Hainbuche, Esche, Birke, welche die grösste Ausbeute an Holzessig liefern, weniger die Nadelhölzer, die Pappel, Weide und Espe.

Das Holz liefert bei der trocknen Destillation neben gasförmigen Producten, die als Leuchtgas verwendet werden können, und Holzkohle als Rückstand ein Destillat, welches beim längeren Stehen sich in zwei Schichten, den schwereren Holztheer und specifisch leichteren Rohessig scheidet. Der Rohessig bildet bei erneuerter Destillation einen theerigen Rückstand in der Retorte, während ein Destillat erhalten wird, das aus zwei Hauptbestandtheilen zusammengesetzt ist, dem specifisch leichteren Rohholzgeist (Methylalkohol) und schwereren Rohholzessig, welcher das Material zu der Holzessig- und Essigsäuredarstellung abgiebt. Der Rohholzessig wird mit Calciumhydroxyd neutralisirt, das gebildete Calciumacetat wird bis auf circa 250°C. zur Zerstörung der meisten phenolartigen Beimengungen erhitzt und bildet dann entweder den Ausgangspunkt zur Darstellung anderer essigsaurer Salze, oder dient durch Destillation mit Salzsäure, seltener Schwefelsäure, zur Darstellung der Essigsäure. Zur Gewinnung von Eisessig, der jetzt eine wichtige Rolle spielenden sehr concentrirten Essigsäure, wird wasserfreies geschmolzenes essigsaures Natrium benutzt, das mittelst Schwefelsäure zersetzt Eisessig liefert, welchen man durch wiederholte Rectificationen über Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat reinigt.

Betrieb und Erzeugniss. Holzessig. Uebersicht. Beim Betriebe der Holzessigindustrie sowie bei den fertigen Producten, seien dieselben essigsaure Salze, vor Allem holzessigsaures Calcium, oder Holzessige verschiedener Concentration, handelt es sich stets darum, den Gehalt an wasserfreier Säure oder Essigsäurehydrat festzustellen.

Die volumetrische acidimetrische Methode lässt sich hier selten direct anwenden, da die färbenden, empyreumatischen Beimengungen die betreffenden Indicatoren hinfällig in ihren Wirkungen machen. Früher bestimmte man nach F. Mohr's Vorschlag den Gehalt an freier Essigsäure dadurch, dass man abgemessene oder abgewogene Mengen Holzessig mit einer abgewogenen Menge Barium- oder Calciumcarbonats unter Erwärmen in Berührung brachte, und den ungelösten Theil abfil-

trirte, trocknete und wog, oder auch glühte und mittelst Normalsalpetersäure den Gehalt an Calcium oder Barium feststellte. Aus den hierbei erhaltenen Calcium- oder Bariummengen konnte leicht die Menge der Essigsäure berechnet werden, da 1 *g* gelöstes Carbonat 0,609 *g* Essigsäurehydrat anzeigt.

Dieses Princip erwies sich allmälig als unzuverlässig, wie uns Fresenius und in neuerer Zeit F. Stromeyer (Corresp. analyt. Chem., Bd. II, S. 26) wiederholt gezeigt haben, ebenso wenig zuverlässig zeigte sich das schon früher erwähnte Princip der Säurebestimmung nach Kiefer.

Fresenius' Methode. R. Fresenius (Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. V, S. 315 und Bd. XIV, S. 172) theilt eine Methode mit, welche unstreitig jetzt als die zuverlässigste bezeichnet werden muss, wenn es sich darum handelt, den Essigsäuregehalt im holzessigsauren Calcium oder auch im Holzessig zu bestimmen. Das Princip dieser Methode gründet sich darauf, dass Phosphorsäure aus essigsauren Salzen bei der Destillation sämmtliche Essigsäure verdrängt, so dass das Destillat sämmtliche vorhandene Essigsäure enthält, und in diesem nun acidimetrisch der Säuregehalt festgestellt werden kann.

Fresenius benutzt umstehenden Apparat (Fig. 167). In die kleine Retorte *a* werden circa 5 *g* holzessigsauren Calciums hereingebracht und mit 50 ccm salpetersäurefreier Phosphorsäure von 1,2 und 50 ccm Wasser übergossen. *b* ist ein Messkolben, der 250 ccm fasst oder, bei hochprocentigen Kalken, 500 ccm. *c* ist die zur Erzeugung des Wasserdampfes bestimmte Kochflasche, *g*, ein mit Quecksilber bis zur Hälfte gefüllter Cylinder, dient als Sicherheitsventil.

Bei der Destillation wird zuerst ohne Wasserdampf bei geschlossenem Quetschhahn *e* destillirt, bis ein kleiner syrupartiger Rückstand geblieben ist, worauf man die Destillation mit zuströmendem Wasserdampfe fortsetzt, bis das auftretende Destillat nicht mehr sauer reagirt. Das Destillat auf ein bestimmtes Volumen gebracht, muss zunächst auf die Gegenwart von Salzsäure, Phosphorsäure, auf grössere Mengen von Ameisensäure und andere flüchtigen Fettsäuren geprüft werden. Sind beispielsweise sämmtliche Verunreinigungen vorhanden, so ist in einer abgemessenen Menge die Gesammtsäuremenge acidimetrisch festzustellen, in einer zweiten Menge die freie Salzsäure mittelst Silberlösung, in einer dritten Probe gewichtsanalytisch die vorhandene Phosphorsäuremenge. Endlich muss, um auch die übrigen flüchtigen Fettsäuren möglichst zu beseitigen, der letzte Antheil mit Bariumhydroxyd neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne verdampft und hierauf mit absolutem Alkohol extrahirt werden; letzterer lässt fast sämmtliches Bariumacetat zurück, dasselbe kann, falls möglichst scharfe Resultate gewünscht werden, zur erneuten Essigsäurebestimmung benutzt werden. Die vollständige Beseitigung von Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure bleibt vorläufig eine Unmöglichkeit, auch wenn man zur complicirteren Liebig'schen

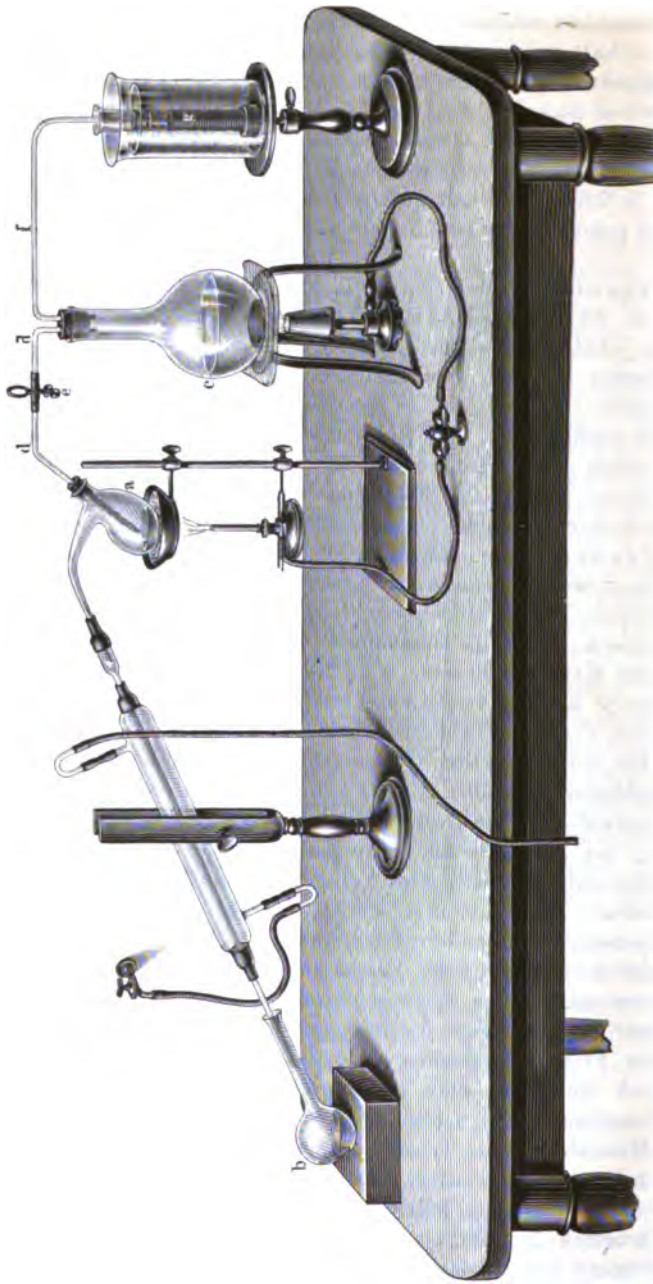


Fig. 167.

Methode der fractionirten Destillation zur Trennung dieser Säuren schreiten sollte.

Für die praktischen Bedürfnisse genügt in den meisten Fällen die Bestimmung der Gesammtsäure im Destillate auf acidimetrischem Wege, da die Mengen der erwähnten fremden Säuren zu geringe zu sein pflegen.

Handelt es sich um die Prüfung eines Holzessigs, so ist derselbe in bestimmter Menge mit Calciumcarbonat zunächst zu neutralisiren, die Lösung ist einzudampfen und der trockne Rückstand in angegebener Weise zu behandeln.

Essigsäure. *Uebersicht.* Die Essigsäure treffen wir im Verkehre meistens als sogenannte concentrirte Säure von 1,035 specif. Gewicht oder als sogenannten Eisessig (s. w. u.), eine farblose Krystallmasse mit 15 Proc. Wasser, die bei 17° C. schmilzt und bei 118° C. siedet. Das specifische Gewicht beträgt bei 15° C. 1,056.

Verunreinigungen. Die Verunreinigungen der Essigsäure bestehen in Beimengungen organischer, empyreumatischer Stoffe, wie Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, schwefliger Säure, Ameisensäure und Furfurol.

Die organischen resp. empyreumatischen Stoffe werden durch eine Verdampfungsprobe angezeigt, wobei starke Schwärzung eintritt, sie lassen sich auch in grösseren Mengen durch Schwefelsäurezusatz an der entstehenden Bräunung erkennen. Kleinere Mengen werden, wenn keine schweflige Säure vorliegt, mittelst Kaliumpermanganat oder mit Kaliumdichromat nachgewiesen.

Niemals darf hierbei vergessen werden, dass der Eisessig verschiedene organische Stoffe, Staubtheilchen etc. zu lösen vermag.

Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure werden mit Silbernitrat, Bariumchlorid, Indigolösung leicht erkannt, schweflige Säure durch Zink und Schwefelsäurezusatz, wodurch Schwefelwasserstoff entsteht, der leicht mit Nitroprussidnatriumpapier oder Bleipapier zu constatiren ist.

Ameisensäure zeigt sich an der reducirenden Wirkung von Silber und Quecksilberoxydulsalzen, wenn die Säure mit Wasser verdünnt wird. Furfurol erkennt man nach Bardy an der entstehenden vorübergehenden carminrothen Färbung bei Anilinzusatz.

Gehaltsbestimmung. Die Gehaltsbestimmung an freier Säure geschieht auf acidimetrischem Wege bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator nach den Gesichtspunkten, welche früher eingehend besprochen wurden. Das Abwägen der Proben, nach dem Aequivalente in Decigrammen ausgedrückt, bleibt stets im Interesse der Genauigkeit vorzuziehen.

Eisessig (s. a. Essigsäure). Bei der Beurtheilung des Werthes der Eisessigsorten des Handels für die Praxis war man in neuerer Zeit bestrebt, neue Methoden aufzustellen.

Rüdorff's Methode. Rüdorff benutzt die Erstarrungstemperatur, welche in der Weise bestimmt wird, dass man eine Probe der Flüssigkeit, etwa 1ccm, unter die annähernd bestimmte Erstarrungstemperatur durch Abkühlung bringt, ein Körnchen feste Säure einwirft, mit einem guten Thermometer die Flüssigkeit bewegt, damit sich die Essigsäure ausscheidet, und nun die Temperatur der Erstarrung abliest. Die Temperatur steigt hierbei bis zum Erstarrungspunkt der Mischung.

Der Stand der Quecksilbersäule muss beobachtet werden, bevor sich eine grössere Anzahl von Krystallen gebildet hat.

Die Abscheidung fester Säure gelingt im Momente, wenn man eine kleine Menge Säure in einem Proberöhrchen in Wasser bewegt, dem Rhodankalium, Ammonnitrat oder -chlorid beigemengt ist.

Auf die Erstarrungstemperatur erniedrigend wirken ausser Wasser noch andere Flüssigkeiten wie Schwefelsäure, Alkohol und einige Salze.

Rüdorff theilt folgende Tabelle mit, welche genau die Wassermengen bezeichnet, welche durch die Beobachtung der Erstarrungstemperatur direct, der Säure beigemengt, angenommen werden können.

100 Gew.-Thle. Essigsäure sind vermischt mit	100 Gew.-Thle. Mischung enthalten	Erstarrungstemperatur
0,0 Wasser	0,0 Wasser	16,7 Proc. C.
0,5	0,497	15,65 „
1,0	0,990	14,0°
1,5	1,477	14,0°
2,0	1,961	13,25°
3,0	2,912	11,95°
4,0	3,846	10,5°
5,0	4,761	9,4°
6,0	5,660	8,2°
7,0	6,542	7,1°
8,0	7,407	6,25°
9,0	8,257	5,3°
10,0	0,090	4,3°
11,0	9,910	3,6°
12,0	10,774	2,7°
15,0	13,043	0,2°
18,0	15,324	2,6°
21,0	17,355	5,1°
24,0	19,354	7,4°

Bardy's Methode. Bardy (Journ. de pharm. et de chim. Vol. XXX, p. 455) schlägt auf Grund seiner Versuche vor, zur Beurtheilung der Güte des Eisessigs die Löslichkeit des Terpentinöles in demselben zu verwerthen. Bekanntlich ist das Citronenöl schon längst benutzt worden, um die Güte des Eisessigs zu prüfen, da sich dasselbe leicht im reinen Producte in jedem Verhältniss löst, ohne jedoch gerade mit Erfolg und Sicherheit die Beschaffenheit der Waare zu charakterisiren. Bardy nimmt an, dass ein Eisessig, der sich mit dem acht- bis zehnfachen Volumen Terpentinöls mischt, als gute Waare zu bezeichnen ist, indem er 97 bis 99,5 Proc. Säure enthält.

Anhang: Holzgeist. (Methylalkohol.) *Uebersicht.* Als Quellen für die Darstellung des Holzgeistes sind zu nennen das Holz, d. h. der bei der trocknen Destillation desselben auftretende Rohholzgeist, welcher durch wiederholte Rectificationen über Kalkmilch und schliesslich durch Destillationen mit wenig Salzsäure rein erhalten wird. In neuerer Zeit spielt die Melasseschlempe als Rohstoff für die Darstellung von Methylalkohol nach Vincent eine Rolle.

Der Holzgeist, eine für die Anilinfarbenfabrikation höchst wichtige Handelswaare, ist auch nach wiederholter Rectification niemals als chemisch reiner Methylalkohol aufzufassen, sondern mit Aceton, Acetal (Methylacetat), Allylalkohol etc. in wechselnden Mengen vermischt. Die Methoden der Prüfung, welche bisher üblich waren, konnten nicht ausreichen, da dieselben nicht im Stande waren, mit annähernder Sicherheit die Mengen des reinen Methylalkoholes in solchen Gemengen festzustellen. Dieselben bestanden in Bestimmungen des specifischen Gewichtes, des Siedepunktes, Zusätzen von Wasser, Kochsalz und anderen Manipulationen, deren specielle Erörterung hier als nicht mehr zeitgemäss zu betrachten ist, da uns die Neuzeit durch eingehendes Studium der Bestandtheile des Holzgeistes, sowie der Bestimmungsmethoden wesentliche Verbesserungen geschaffen hat, die, wenn dieselben auch noch nicht vollkommen fehlerfrei sind, doch als bedeutender Fortschritt in dieser Frage zu begrüssen sind. Die Forscher, welche auf diesem Gebiete thätig waren, sind zunächst G. Krell (Jahresb. f. Technol. 1873), der das Princip der jetzigen Methode aufstellte: „Ueberführung des Methylalkohols in Jodmethyl", ferner G. Krämer und Grodski (Bericht d. d. chem. Ges., Bd. VII, S. 1492, Bd. IX, S. 1920), auch Bardey und Bordet (Compt. rend., Vol. LXXXVIII, p. 23), G. Krämer (XIII. Jahrg. Ber. d. chem. Ges. S. 1000).

Gehaltsbestimmung. Methode von Krell. In ein Kölbchen von circa 100 ccm Inhalt, mit doppelt durchbohrtem Korke versehen, in welchem ein Tropfglas und ein etwas stumpfwinklig gebogenes Knierohr eingepasst sind, werden 30 g trocknes Phosphorjodid gebracht, in das 5 ccm fassende Tropfglas 5 ccm des zu prüfenden Holzgeistes. Der Apparat ist mit Kühlvorrichtung verbunden, die als Rückflusskühler, sowie zum Abdestilliren benutzt werden kann. Zu dem

Tabelle von Oudemans über die Concentration der Essigsäure: $C_2H_4O_2$ bei 0°, 15° und 40° Celsius.

Prc. Essigsäure	Dichtigkeit			Procent Essigsäure	Dichtigkeit		
	bei 0%	bei 15%	bei 40%		bei 0%	bei 15%	bei 40%
0	0,9999	0,9992	0,9924	51	1,0740	1,0623	1,0416
1	1,0016	1,0007	0,9936	52	1,0749	1,0631	1,0423
2	1,0033	1,0022	0,9948	53	1,0758	1,0638	1,0429
3	1,0051	1,0037	0,9960	54	1,0767	1,0646	1,0434
4	1,0069	1,0052	0,9972	55	1,0775	1,0653	1,0440
5	1,0088	1,0067	0,9984	56	1,0783	1,0660	1,0445
6	1,0106	1,0083	0,9996	57	1,0791	1,0666	1,0450
7	1,0124	1,0098	1,0008	58	1,0798	1,0673	1,0455
8	1,0142	1,0113	1,0020	59	1,0806	1,0679	1,0460
9	1,0159	1,0127	1,0032	60	1,0813	1,0685	1,0464
10	1,0176	1,0142	1,0044	61	1,0820	1,0691	1,0468
11	1,0194	1,0157	1,0056	62	1,0826	1,0697	1,0472
12	1,0211	1,0171	1,0067	63	1,0832	1,0702	1,0475
13	1,0228	1,0185	1,0079	64	1,0838	1,0707	1,0479
14	1,0245	1,0200	1,0090	65	1,0845	1,0712	1,0482
15	1,0262	1,0214	1,0101	66	1,0851	1,0712	1,0485
16	1,0279	1,0228	1,0112	67	1,0856	1,0721	1,0488
17	1,0295	1,0242	1,0123	68	1,0861	1,0725	1,0491
18	1,0311	1,0256	1,0134	69	1,0866	1,0729	1,0493
19	1,0327	1,0270	1,0144	70	1,0871	1,0733	1,0495
20	1,0343	1,0284	1,0155	71	1,0875	1,0737	1,0497
21	1,0359	1,0298	1,0166	72	1,0879	1,0740	1,0498
22	1,0374	1,0311	1,0176	73	1,0883	1,0742	1,0499
23	1,0390	1,0324	1,0187	74	1,0886	1,0744	1,0500
24	1,0405	1,0337	1,0197	75	1,0888	1,0746	1,0501
25	1,0420	1,0350	1,0207	76	1,0891	1,0747	1,0501
26	1,0435	1,0363	1,0217	77	1,0893	1,0748	1,0501
27	1,0450	1,0375	1,0227	78	1,0894	1,0748	1,0500
28	1,0465	1,0388	1,0236	79	1,0896	1,0748	1,0499
29	1,0479	1,0400	1,0246	80	1,0897	1,0748	1,0497
30	1,0493	1,0412	1,0255	81	1,0897	1,0747	1,0495
31	1,0507	1,0424	1,0264	82	1,0897	1,0746	1,0492
32	1,0520	1,0436	1,0274	83	1,0896	1,0744	1,0489
33	1,0534	1,0447	1,0283	84	1,0894	1,0742	1,0485
34	1,0547	1,0459	1,0291	85	1,0892	1,0739	1,0481
35	1,0560	1,0470	1,0300	86	1,0889	1,0736	1,0475
36	1,0573	1,0481	1,0308	87	1,0885	1,0731	1,0469
37	1,0585	1,0492	1,0316	88	1,0881	1,0726	1,0462
38	1,0598	1,0502	1,0324	89	1,0876	1,0720	1,0455
39	1,0610	1,0513	1,0332	90	1,0871	1,0713	1,0447
40	1,0622	1,0523	1,0340	91		1,0705	1,0438
41	1,0634	1,0533	1,0348	92		1,0696	1,0420
42	1,0646	1,0543	1,0355	93		1,0686	1,0410
43	1,0657	1,0552	1,0363	94		1,0674	1,0403
44	1,0668	1,0562	1,0370	95		1,0660	1,0388
45	1,0679	1,0571	1,0377	96		1,0644	1,0370
46	1,0690	1,0580	1,0384	97		1,0625	1,0350
47	1,0700	1,0589	1,0391	98		1,0604	1,0327
48	1,0710	1,0598	1,0397	99		1,0580	1,0301
49	1,0720	1,0607	1,0404	100		1,0553	1,0273
50	1,0730	1,0615	1,0410				

Apparate gehört noch eine Vorlage, welche am besten aus einer graduirten, 25 ccm fassenden, unten verjüngten und zugeschmolzenen Glasröhre besteht.

Bei der Benutzung des Apparates lässt man allmälig den Methylalkohol in das Kölbchen eintropfen, erwärmt im Wasserbade fünf Minuten am Rückflusskühler und destillirt nun, wobei sich das Kölbchen im kochenden Wasser befindet, den Gesammtinhalt des Kölbchens ab. Das Destillat, welches in der schon geschilderten Vorlage aufgefangen wird, vermischt man mit Wasser bis zur Marke 25 ccm, schüttelt um, lässt absetzen bei 15° C. Das gebildete Jodmethyl hat sich im engeren Theile der Vorlage angesammelt und kann hier in seiner Menge bestimmt werden.

Methode von Krämer und Grodzki. Krämer und Grodzki verbesserten die Methode dahin, dass sie neben Jodphosphor gleichzeitig Jodwasserstoff, in welchem etwas Jod gelöst ist, anwendeten, und zwar in der Weise, dass sie nur 15 g Jodphosphor nehmen, nach dem Eintragen des Holzgeistes eine Lösung von 1 Jod in 1 Jodwasserstoffsäure 1,7 specif. Gewicht zusetzen und nun, wie erwähnt, verfahren.

Krell erhielt aus 5 ccm chemisch reinem Methylalkohol 7,19 Jodmethyl, Krämer und Grodzki 7,45. (Die Theorie verlangt 7,8 ccm.) Aceton wird durch Jodphosphor nicht verändert, wohl aber Methylacetat, das von Krämer und Grodzki als wesentlicher Bestandtheil der Handelswaare erkannt ist. Dasselbe liefert eine dem vorhandenen Methylreste entsprechende Menge Jodmethyl und zwar aus 5 ccm = 5,3 ccm Jodmethyl. Dass hier unter Umständen bei grösserem Methylacetatgehalte eine bedenkliche Fehlerquelle zu berücksichtigen ist, liegt auf der Hand. Beispielsweise wird bei einem Gehalte von 10 Proc. Methylacetat in einem Holzgeiste nach der erwähnten Methode, wenn 7,2 für Methylalkohol und 5,3 für Methylacetat als Ausbeute an Jodmethyl angenommen werden, der betreffende Holzgeist 6,91 Jodmethyl geben: $\left(\frac{(5{,}3 . 10 + 7{,}2 . 90)}{100}\right)$, und dadurch der Methylalkoholgehalt sich zu 96 Proc. herausstellen: $\left(\frac{100 . 6{,}91}{7{,}2}\right)$.

Krämer und Grodzki schlagen ferner bei Ausführung mehrerer Bestimmungen vor, Jodwasserstoffsäure gasförmig im langsamen Strome in den Holzgeist direct einzuleiten, um dadurch die Jodmethylbildung zu veranlassen. Die Darstellung der Jodwasserstoffsäure gelingt für diesen Zweck am besten dadurch, dass man nach A. Bannow (Ber. d. d. chem. Ges. Bd. VII, S. 1498) auf rothen Phosphor, der sich in einer tubulirten Retorte befindet, mittelst eines Tropftrichters, der in dem Tubus eingepasst ist, eine Lösung von 2 Thln. Jod in 1 Thl. Jodwasserstoffsäure von 1,7 specif. Gewicht einwirken lässt. Die Entwickelung findet im Anfange ohne Erwärmen statt und wird später durch Erwärmen unterstützt. Die Verhältnisse zwischen Jod und Phosphor wählt man am besten nach der Formel PJ_5.

Krämer und Grodzki lassen bei dem Versuche die gasförmige Jodwasserstoffsäure durch ein im rechten Winkel gebogenes Rohr, dessen langer Schenkel zu zwei Kugeln aufgeblasen ist, in einen circa 20 ccm fassenden Cylinder eintreten, der 5 ccm des zu untersuchenden Holzgeistes enthält. Der Cylinder ist mittelst Kautschukringes an dem kurzen Schenkel eines T-Stückes von weitem Glasrohre befestigt. Durch denselben Schenkel des T-Stückes, der als Kühlrohr dient, geht auch das gebogene Rohr in den Cylinder. Der lange Schenkel des T-Stückes, der als Kühlrohr dient, und von einem Wassermantel umgeben ist, erlaubt den Rückfluss des beim Eintreten von HJ sich erwärmenden Alkohols.

Das Kühlrohr ist an dem aufgerichteten Ende mit einem Knierohre versehen, welches die am Schlusse der Operation entweichenden Dämpfe auf die Oberfläche einer geringen Menge vorgelegten Wassers führt, welches sich in dem zum Wasser des Jodmethyls dienenden graduirten Rohre befindet. Das Einleiten des Jodwasserstoffs wird unterbrochen, sobald in der Vorlage sich Spuren von Jodmethyl ansammeln. Der zwischen dem Cylinder und dem Jodwasserstoffentwickelungsapparate eingeschaltete Hahn wird geschlossen, der Cylinder von dem T-Stücke abgezogen und die aus Jodmethyl und Jodwasserstoffsäure bestehende Flüssigkeit in das Messrohr übertragen, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt, worauf man bei 15° C. die Menge des Jodmethyls abliest. Bei Ausführung dieser Probe ist zu warnen vor zu raschem Einträufeln des Alkohols, zu starkem Erhitzen, sowie auch vor Anwendung feuchten amorphen Phosphors und neuer Gummiverbindungen.

Modification von Bardey und Bordet. Die Missstände, welche den beschriebenen Methoden noch anhaften, die Beeinflussung des stets im Holzgeiste enthaltenen Acetons, sowie die Unvollkommenheit der Umwandlung von Methylalkohol in Jodmethyl bei Gegenwart anderer Flüssigkeiten wollen Bardey und Bordet auf folgende Weise beseitigen.

Der Apparat, in welchem die Bestimmung geschieht, ist dem früher beschriebenen gleich. Die Verfasser wenden 15 g Jodphosphor und gleichzeitig 5 ccm Jodwasserstoffsäure obiger Beschaffenheit an und erhitzen den Kolben einige Minuten im Wasserbade auf 80 bis 90°. Der Apparat wird hierauf so geneigt, dass die im dicht aufgefügten Kühler condensirte Flüssigkeit nach aussen unmittelbar in eine graduirte Röhre abfliesst. Das Destillat wird in der graduirten Röhre mit Wasser behandelt und dann der Ruhe überlassen. Der grösste Theil des Jodmethyls scheidet sich ab, ein Theil, nach den Verfassern acht Tausendstel, bleiben im Wasser gelöst. Durch einen besonderen Destillationsversuch mit Wasser und Jodmethyl muss ferner die Jodmethylmenge festgestellt werden, welche in Form von Dampf in dem betreffenden Apparate nach dem Versuch bleibt. Bei einem Apparate von 140 ccm Inhalt beträgt diese Menge 0,25 ccm Jodmethyl. Bei Gegenwart von Aceton im Holzgeist bleibt stets ein Theil des Acetons dem Jodmethyl beigemengt, und kann auch

durch wiederholtes Waschen mit Wasser nicht beseitigt werden. Durch Vorprüfungen muss man sich hierüber Aufschluss verschaffen.

Verunreinigungen. Nachweisung von Aethylalkohol (dieser findet sich nur selten im Holzgeist). Dieselbe gelingt am besten nach dem Vorschlage Berthelot's. Der zu prüfende Methylalkohol wird mit dem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Bei Gegenwart von Aethylalkohol entsteht Aethylen, welches weder durch Wasser noch durch Schwefelsäure absorbirt wird, aber, mit Brom in Berührung gebracht, eine entsprechende Menge Aethylenbromid liefert. Methyläther wird von Wasser und concentrirter Schwefelsäure absorbirt.

Alfred Riche und Ch. Bardy empfehlen zum Nachweis von Aethylalkohol folgende Methode: Der zu prüfende Holzgeist wird mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure erhitzt. Es entsteht bei Gegenwart von Aethylalkohol Aldehyd, welches Fuchsin, in kleinen Mengen zugesetzt, intensiv violett färbt, die Färbung wird durch schweflige Säure nicht zum Verschwinden gebracht, während die Fuchsinfärbung allein durch schweflige Säure zerstört wird.

Nachweis von Aceton etc. Aeltere, weniger zuverlässige Proben zur Prüfung des Methylalkohols für Färbzwecke bestehen in der Anwendung von Natronlauge, welche sich, mit Methylalkohol vermischt, um so mehr trübt, je unreiner der Methylalkohol ist, ferner in der Anwendung von concentrirter Schwefelsäure (1 Vol. Methylalkohol, 2 Vol. concentrirte Schwefelsäure), welche mit reinem Alkohol sich nur wenig färbt, während bei Gegenwart, namentlich hochsiedender, Oele starke Färbungen auftreten.

G. Krämer hat in neuester Zeit mit Berücksichtigung der wachsenden Anforderungen an die Reinheit des für die Farbenindustrie bestimmten Methylalkohols eine Methode der quantitativen Bestimmung des Acetons im Methylalkohol mitgetheilt. Dieselbe gründet sich auf die schon von Lieben beobachtete Thatsache, dass reiner Methylalkohol mit Jod in alkalischer Lösung kein Jodoform bildet, wohl aber acetonhaltiger.

Zur Ausführung dieser Methode sind erforderlich: einige graduirte Pipetten, 1 Mischcylinder, 50 ccm fassend, ein tarirtes Uhrglas; an Reagentien: Doppelnormaljodlösung, Doppelnormalnatronlösung und alkoholfreier Aether. Die Ausführung geschieht in folgender Weise: Man bringt in den Mischcylinder 10 ccm Natronlösung, hierzu 1 ccm des zu untersuchenden Alkoholes, schüttelt um und setzt 5 ccm der Jodlösung unter erneutem Umschütteln zu. Das sich ausscheidende Jodoform wird von 10 ccm Aether aufgenommen. Nach einigem Stehen scheidet sich die Aetherschicht (circa 9,5 ccm) oben ab, 5 ccm derselben werden auf einem gewogenen Uhrglase verdampft. Der Verdampfungsrückstand, kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet, giebt das Gewicht des gebil-

deten Jodoforms, welches leicht auf Aceton in nachstehender Weise zu berechnen ist.

1 Mol. Aceton (= 58) + 6 J (= 127 × 6) geben 1 Jodoform = 394, hiervon hat man $\frac{9,5}{5}$ auf dem Uhrglase. Somit ist das gefundene Gewicht mit $\frac{58.9.5}{394.5}$ (= nahezu 0,28) zu multipliciren, um die in einem Cubikcentimeter des Alkohols enthaltene Menge Aceton zu erfahren. Setzt man nämlich das specifische Gewicht des Alkohols ein, so ergiebt eine einfache Rechnung den Procentgehalt an Aceton. Nach dieser Methode hat G. Krämer aus Aethylalkohol, Essigsäure und Propylalkohol kein Jodoform erhalten, wohl aber aus Isopropylalkohol, Aldehyd und den Ketonen mit einer Methylgruppe.

XVII.

Leder und Leim.

1) Leder[1]).

Rohstoff. 1. Häute und Felle. Eine chemische Untersuchung behufs Werthschätzung derselben ist bislang nicht zur Ausbildung gelangt.

2. Gerbstoffe. *Uebersicht.* Die Untersuchung erstreckt sich in erster Linie auf gerbsäurehaltige Pflanzentheile (Rinden, Blätter, Früchte etc.). — Noch heute wie vor vielen hundert Jahren bestimmen die meisten Gerber die Güte des Gerbmaterials nach dem Aussehen, dem Geschmack und Geruch, und wenn es ihnen bei ihrer Uebung auch gelingen mag, gute Rinde von schlechter zu unterscheiden, so fehlt ihnen doch jeder Maassstab für die feineren Unterschiede des Werthes.

Die Thatsache, dass noch heute eine absolut genaue Bestimmungsmethode der Gerbsäure für die verschiedenen Gerbmaterialien fehlt, obgleich zahlreiche Methoden zur Gerbsäurebestimmung in Vorschlag gebracht und angewandt worden sind, lässt sich auf den Umstand zurückführen, dass wir ausser der Gallusgerbsäure die verschiedenen Gerbsäuren in chemischer Hinsicht so gut wie gar nicht kennen.

Nach neueren Forschungen von Schiff[2]) besteht die Gallusgerbsäure aus Digallussäure: $C_6H_2(OH)_3CO\,O\,C_6H_2(OH)_2CO\,OH$.

Die gewöhnliche Gerbsäure, welche bei der Zersetzung Zucker liefert, betrachtet Schiff als ein Gemisch von Digallussäure und einem Glycosid. Er schlägt daher vor, für das Glycosid den Namen Tannin beizubehalten, die Digallussäure aber Gerbsäure zu benennen.

---

[1]) Einer chemischen Beaufsichtigung unterliegt bis jetzt fast ausschliesslich die Lohgerberei, daher beschäftigen sich die vorstehenden Ausführungen auch wesentlich mit dieser.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 170, S. 43.

Die übrigen gerbenden Stoffe, die in verschiedenen Pflanzenarten vorkommen, hat man wohl deshalb Gerbsäure genannt, weil sie, wie die von Galläpfeln stammende Gerbsäure, zusammenziehend schmecken, Eiweiss und Leimlösung fällen und thierische Haut zu gerben im Stande sind, während wir ihr Atomgewicht und ihre chemische Constitution noch nicht kennen. — Nach der Farbe der Niederschläge mit Eisenoxydsalzen unterschied man früher „Eisenoxydsalze blauschwarz" oder „grün" fällende Gerbstoffe. Diese Unterscheidung ist aber nicht durchgreifend, denn ein für sich Eisenoxydsalz schwarz fällender Galläpfelauszug färbt dasselbe nach Zusatz von Weinsäure oder Essigsäure grün. Andererseits färben die für sich Eisenoxyd grün fällenden Gerbsäuren dasselbe blau bei Gegenwart einer sehr geringen Menge Alkali. Wagner[1]) bezeichnet die für die Rothgerberei Leder erzeugenden Gerbsäuren als physiologische Gerbsäuren, während er die zum Gerben nicht geeigneten als pathologische Gerbstoffe bezeichnet. Physiologische Gerbsäure kommt vor in Eichen, Fichten, Weiden, in Bablahhülsen, Valonea und Dividivischoten.

Stenhouse[2]) fand im Sumach Gallussäure; auch zersetzt sich die Sumachgerbsäure beim Kochen mit verdünnter Säure genau wie Tannin in eine erhebliche Menge Gallussäure, die bei trockner Destillation in Pyrogallussäure übergeht.

Neubauer[3]) verwirft deshalb Wagner's Eintheilung.

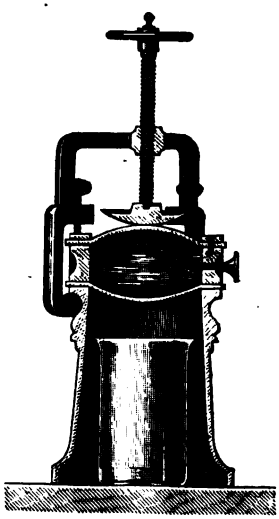
Methoden der Gerbsäurebestimmung. Lohmesser. Um sich einigermaassen über die Stärke der Gerbbrühen und den Gehalt der Rinde zu orientiren, bediente man sich schon seit langer Zeit des Aräometers (Lohmesser). Von dem grösseren oder geringeren specifischen Gewicht eines wässerigen Auszugs einer bestimmten Quantität Gerbmaterials schloss man auf den Gehalt an Gerbsäure. Je reicher der wässerige Auszug an Gerbsäure ist, desto höher wird sein specifisches Gewicht sein. Diese Methode kann jedoch nur ungenaue Resultate liefern; denn je nach dem Alter der Rinde und nach dem Boden, auf welchem sie gewachsen ist, enthält dieselbe wechselnde Mengen anderer in Wasser löslicher Stoffe, welche mitbestimmend auf das specifische Gewicht eines wässerigen Auszugs einwirken. Nach Gerber kommen in der wässerigen Lösung der Eichenspiegelrinde folgende Stoffe vor:

Gerbsäure	8,05	Harz, Fett	6,31
Gallussäure	1,59[4])		
Zucker, Extractivstoffe, Aepfelsäure .	8,33	Gummi	5,60
		Eichenroth	2,34
		Pectinsäure	6,77

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1866, S. 8.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 45, S. 11.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1871, S. 22.
[4]) Stenhouse (Annal. d. Chem. u. Pharm. 45, S. 1) bestreitet das Vorkommen der Gallusgerbsäure in der Eichenspiegelrinde, während er deren Vorkommen im Sumach, Dividivi und Valonea nachweist.

Gewichtsanalytische Methode von Davy. Bei dieser (einer der ältesten) sollen 6 Theile der zu prüfenden pulverisirten Rindensubstanz mit Wasser ausgekocht werden, den filtrirten Auszug soll man mit einer Lösung von 1 Theil Hausenblase fällen, den Niederschlag auf einem Filter sammeln, waschen, trocknen, wägen und $^4/_{10}$ seines Gewichtes als Gerbstoff berechnen. Der Niederschlag lässt sich nicht gut filtriren und setzt sich sehr unvollkommen ab, wodurch nothwendig Verluste entstehen. Müntz und Ramspacher[1]) filtriren die Gerbflüssigkeit unter Druck durch vorher trocken gewogene und angefeuchtete Blösse. Durch späteres Trocknen der Blösse bei 100° C. erfahren sie die Gewichtszunahme der gelöst gewesenen Gerbsäure. Sie construirten dazu einen kleinen Apparat, welcher an nebenstehender Zeichnung (Fig. 168) erläutert werden mag.

Fig. 168.



Der untere Theil dient als Unterlage für ein Stück präparirte Haut. Der obere Theil, der mit einer längeren Schraube versehen ist, wird zum Gebrauch durch Klammerschrauben mit dem unteren Theil verbunden. Der Raum zwischen dem Hautstücke und der Wölbung aus vulcanisirtem Kautschuk ist ausreichend, um 100 ccm Gerbstofflösung aufzunehmen. Vor dem Einschütten in den Apparat wird durch das Aräometer das specifische Gewicht der Gerbstofflösung bestimmt. Nach der Einschüttung wird der seitliche Messingverschluss ganz dicht angeschroben und dann durch den Druck der perpendiculären Schraube auf den Kautschukhelm die Flüssigkeit durch die Haut gepresst, welche sämmtliche Gerbsäure absorbirt. Das Wasser mit seinen etwaigen anderen Substanzen fliesst in das untere Glas ab und wird ebenfalls mit dem Aräometer auf sein specifisches Gewicht geprüft. Die Differenz zwischen beiden Gewichten zeigt die Procente an Gerbstoff an.

Dieser sogenannte „Gerbstoffprüfer“ soll sich gut bewährt haben, jedenfalls empfiehlt ihn seine Einfachheit und die Schnelligkeit, mit welcher eine Bestimmung ausgeführt werden kann.

Das von Fleck und Wolf[2]) angegebene Verfahren. Dasselbe beruht auf der Fällung des Gerbstoffs mit einer Lösung von Kupferacetat. 100 Thle. Kupferoxyd entsprechen 130,4 Thln. Gerbsäure (Wolf[3]).

[1]) Comptes rendus 79, p. 380, in Dingler's polyt. Journal 214, S. 74.

[2]) Wagner, Jahresber. 1861, S. 625.

[3]) Nach Pavesi und Rotondi dagegen 145 Thln. Gerbsäure (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, S. 590. Schiff (ebendaselbst) erklärt diese Differenzen durch

Pribram's Verfahren. Die von Pribram (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1866, S. 456) empfohlene Methode — Fällung der Gerbsäure mit Bleizuckerlösung — und zwar das gewichtsanalytische sowohl wie das maassanalytische Verfahren — kann nach Ansicht des Ref. nur ungenaue Resultate liefern; weshalb ein Hinweis auf die Originalabhandlung hier genügen mag.

Persoz's Methode. Risle-Bennat[1]) beschreibt ein Verfahren von J. Persoz, nach welchem die Gerbsäure mit Zinnchlorürlösung ausgefällt und durch Messen und Vergleichen des Niederschlags ein Schluss auf den Gerbsäuregehalt gezogen wird. Man gebraucht dazu verschiedene 100theilig graduirte Messcylinder. Eine Gerbsäurelösung von bestimmtem Gehalt wird bereitet durch Auflösen von 10 g reiner, trockner Galläpfelgerbsäure in Wasser und Verdünnen auf 1 l; eine Zinnchlorürlösung stellt man durch Auflösen von 8 g Salmiak in 1000 ccm Wasser her. Zur Bestimmung der Gerbsäure z. B. in Rinden, werden 10 g derselben mit einem halben Liter Wasser eine halbe Stunde gekocht, dann filtrirt, der Rückstand wird mit so viel heissem Wasser ausgewaschen, dass man 1 l Flüssigkeit im Ganzen erhält. 100 ccm dieser Lösung werden mit der Pipette herausgenommen, in den Messcylinder gebracht und mit 100 ccm der Zinnchlorürlösung langsam versetzt. Das Volumen des dadurch entstehenden Niederschlags wird nach 10- bis 12 stündigem Absetzen an der Scala des Cylinders abgelesen. — Da man zur Vergleichung gleichzeitig einen Versuch mit vorerwähnter Normalgerbsäurelösung anstellt, indem man zu 100 ccm derselben ebenfalls 100 ccm Zinnchlorür setzt, so lässt sich aus dem relativen Volumen der beiden Niederschläge der Gehalt an Gerbsäure bestimmen.

Hätte man z. B. mit Normalgerbsäure 50 ccm Niederschlag erhalten, mit der Probeflüssigkeit nur 7 ccm, so würde der Gehalt dieses Stoffes, wenn 10 g in 1 l enthalten wären,

$$\frac{7 \times 100}{50} = 14 \text{ Proc.}$$

betragen.

Gauhe räth, wohl darauf zu achten, dass die Volumina der Niederschläge nicht zu sehr von einander abweichen. Man hat also nöthigenfalls die Concentration der Auszüge der Gerbstoffe zu erhöhen oder der Probesäure eine grössere Verdünnung zu geben. Selbstverständlich muss auch in solchem Falle der Stand der Flüssigkeiten in den Cylindern ein gleicher sein.

Um die Methode auch denen zugänglich zu machen, welche keine passend graduirten Cylinder besitzen, und um einige Ungenauigkeiten zu

---

die Anwendung verschieden reiner Gerbsäuren. Nach ihm würden bei Anwendung reiner Gerbsäure (d. h. Digallussäure $C_{14}H_{10}O_9$) 100 Kupferoxyd 136 Gerbsäure entsprechen.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1863, S. 287.

vermeiden, die durch das Messen bedingt sind, schlägt Risle-Bennat vor, den Niederschlag gewichtsanalytisch zu bestimmen, nachdem derselbe vorher ausgewaschen und getrocknet worden ist. Man soll zu dem Ende den Niederschlag mit Ammonnitrat glühen und so reines Zinndioxyd erhalten. Zieht man den Betrag des hieraus berechneten Zinnoxyduls (100 SnO^2 entsprechen 89,33 SnO) von dem vorher gefundenen Gewicht des Gerbsäurezinnoxydul-Niederschlages ab, so ergiebt sich der Gehalt an Gerbsäure. Die Methode ist für technische Zwecke empfehlenswerth, besonders in denjenigen Fällen, wo neben Gerbsäure auch Gallussäure vorkommt.

Colorimetrische Methode von Wildenstein[1]). Diese beruht auf der Färbung, welche Papierstreifen, die mit Eisencitrat getränkt sind, in gerbstoffhaltiger Flüssigkeit erleiden. Aus der Tiefe des Farbentones verglichen mit einer empirisch gefundenen Farbenscala will Wildenstein auf den Gehalt an Gerbstoff schliessen.

Methode von Fehling (Liebig und Kopp, Jahresbericht 1853, S. 683), modificirt von G. Müller (Dingler's Journ. I, S. 51 bis 69). Diese beruht auf der Ausfällung der Gerbsäure mit titrirter Leimlösung unter Zusatz von Alaun. Zur Darstellung der Leimlösung werden 10 g weisser Knochenleim in destillirtem Wasser eingeweicht und nach dem Aufquellen durch gelindes Erwärmen gelöst; darauf setzt man 25 g Alaun zu und verdünnt das Ganze auf 1 l. Der Titer der Leimlösung ändert sich bald, muss daher jedes Mal von Neuem auf die Normaltanninlösung festgestellt werden.

0,2 g trockner Galläpfel-Gerbsäure bedürfen 22,7 ccm Leimlösung zu vollständiger Ausfällung, folglich entspricht 1 ccm dieser Leimlösung 0,0088 g Gerbsäure. 5 g der zu prüfenden Rinde werden 3 bis 4 Mal mit 50 bis 60 ccm Wasser ausgekocht; die erhaltenen Lösungen filtrirt man und bringt sie durch Zufüllen von Wasser auf 500 ccm. Zu 50 oder 100 ccm dieser Lösung lässt man aus einer Bürette unter beständigem Umrühren Leimlösung zufliessen, bis alle Gerbsäure gefällt ist. Das Rühren geschieht nach Hallwachs mittelst eines an beiden Enden offenen Glasrohres, mit dem man, wie mit einer Pipette, von Zeit zu Zeit eine Probe von der über über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit nimmt und auf ein Filterchen bringt. Zu einer abfiltrirten Probe setzt man einen Tropfen Leimlösung in der Weise, dass derselbe in dem oberen Theil des schräg gehaltenen Röhrchens hängen bleibt, alsdann wird er mit destillirtem Wasser vorsichtig in die untere Flüssigkeit gespült; tritt keine Trübung ein, so ist die Reaction beendet, tritt dagegen Trübung ein, so giebt man die abfiltrirte Flüssigkeit nebst Filter wieder zurück zu der grösseren Menge Probeflüssigkeit und setzt aus einer Bürette von Neuem Leimlösung zu. So fährt man vorsichtig mit dem Zusetzen fort, bis eine kleine Probe weder eine Trübung mit Gerbsäure noch auch mit Leimlösung giebt. Würde durch Gerbsäure eine Trübung entstehen, so

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1863, S. 137.

wäre ein Ueberschuss von Leimlösung zugesetzt und die Probe müsste wiederholt werden.

Nach Gauhe [1]) und Hallwachs [2]) sind mit dieser Methode brauchbare Resultate zu erhalten, doch ist sie wegen ihrer umständlichen Ausführung nicht geeignet, eine grosse Anzahl von Gerbsäurebestimmungen leicht darnach auszuführen.

Lipowitz (Wagner, Jahresbericht 1861, S. 624) wendet zum Ausfällen an Stelle des weissen Leims eine Lösung von Hausenblase an. Nach ihm fällt 1 g über Schwefelsäure getrockneter Hausenblase genau 0,75 g Tannin; eine Lösung von 1,333 g Hausenblase genügt somit zur Abscheidung von 1 g Tannin.

Gerland's Methode (Chem. News 1863, S. 54, Zeitschrift f. analyt. Chem. 1863, S. 419). Diese beruht auf der Fällung der Gerbsäure mit titrirter Brechweinsteinlösung; sie ist noch einer näheren Prüfung zu unterziehen. Hallwachs (Dingler's polyt. Journ. Bd. 180, S. 50) und Koller (Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. 25, S. 206), welche diese Methode bereits controlirten, kommen zu der Ansicht, dass eine genaue Bestimmung der Gerbsäure nach Gerland's Verfahren in keinem Fall zu erreichen sei.

Fig. 169.

Methode von K. Hammer [3]). Hammer's Bestimmungsmethode beruht entschieden auf Principien, die den wahren Verhältnissen in der Gerberei am meisten entsprechen und liefert bei einigermaassen exactem Arbeiten ganz gut übereinstimmende Resultate. Hammer bestimmt das specifische Gewicht der gerbstoffhaltigen Flüssigkeit entweder mit einem Piknometer (Fig. 169) oder mit einem Aräometer, der das specifische Gewicht auf 1,0409 giebt, er fällt mit speciell vorbereiteter thierischer Haut den Gerbstoff aus der Flüssigkeit und ermittelt das specifische Gewicht nach dem Ausfällen. Die Differenz der beiden specifischen Gewichte ist proportional dem Gehalt an Gerbsäure. Um den Gerbstoffgehalt leicht berechnen zu können, bedient man sich der nachstehenden Tabelle, aus der die Beziehung zwischen specifischem Gewicht und dem Gerbsäuregehalt von verschiedener Concentration zu ersehen ist.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem.
[2]) Gewerbebl. f. Grossh. Hessen 1865, S. 51 u. 52.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 81, S. 156.

Tabelle.

Procente an Gerbstoff	Specif. Gewicht bei 15° C.	Procente an Gerbstoff	Specif. Gewicht bei 15° C.	Procente an Gerbstoff	Specif. Gewicht bei 15° C.
0,0	1,0000	1,7	1,0068	3,4	1,0136
0,1	1,0004	1,8	1,0072	3,5	1,0140
0,2	1,0008	1,9	1,0076	3,6	1,0144
0,3	1,0012	2,0	1,0080	3,7	1,0148
0,4	1,0016	2,1	1,0084	3,8	1,0152
0,5	1,0020	2,2	1,0088	3,9	1,0156
0,6	1,0024	2,3	1,0092	4,0	1,0160
0,7	1,0028	2,4	1,0096	4,1	1,0164
0,8	1,0032	2,5	1,0100	4,2	1,0168
0,9	1,0036	2,6	1,0104	4,3	1,0172
1,0	1,0040	2,7	1,0108	4,4	1,0176
1,1	1,0044	2,8	1,0112	4,5	1,0180
1,2	1,0048	2,9	1,0116	4,6	1,0186
1,3	1,0052	3,0	1,0120	4,7	1,0190
1,4	1,0056	3,1	1,0124	4,8	1,0194
1,5	1,0060	3,2	1,0128	4,9	1,0198
1,6	1,0064	3,3	1,0132	5,0	1,0201

Franz Schulze [1]) hat diese Methode dahin modificirt, dass er 10 g weissen Leim zu einer concentrirten Salmiaklösung setzt und dann durch weiteren Zusatz von reiner Salmiaklösung auf 1 l verdünnt. Ebenso werden 10 g Galläpfelgerbsäure in concentrirtem Salmiak gelöst, worauf man die Lösung zu einem Liter auffüllt. Der Zusatz von Salmiak soll das Absetzen des Niederschlages befördern. Der Rindenauszug wird mit Salmiak gesättigt, darauf mit einem Theelöffel voll weissen Sandes oder Glaspulvers versetzt; man lässt nun unter Umrühren die Leimlösung hinzufliessen, bis die Entstehung eines Niederschlages mehr und mehr deutlich beobachtet werden kann. Je näher man dem Sättigungspunkte kommt, um so beschleunigter zeigt sich bei ruhigem Stehen des Gemisches das Absetzen, bis letzteres schon innerhalb einer halben Minute erfolgt und die Flüssigkeit dann klar erscheint.

Salzer [2]), der das Verfahren von Franz Schulze prüfte, bemerkt, dass dasselbe nach einiger Uebung leicht und rasch auszuführen sei,

[1]) Dingler's polyt. Journ. 182, S. 155 bis 158.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1868, S. 70.

dass sich der Niederschlag leicht absondere, jedoch obenauf schwimme, wenn die Flüssigkeit zu viel Salmiak enthalte, er empfiehlt eine weniger concentirte Salmiaklösung.

Bei der Ausführung der Hammer'schen Methode ist vor allen Dingen darauf zu achten, dass man aus der Substanz die zu bestimmende Gerbsäure in möglichst concentrirter Lösung erhält; denn, wird die Differenz der specifischen Gewichte vor und nach der Ausfällung grösser, so wird der Beobachtungsfehler kleiner. 20 bis 30 g Substanz mit 50 bis 60 ccm Wasser werden 30 bis 40 Minuten lang unter Zusatz des verdampfenden Wassers gekocht, dann mit der 5- bis 6fachen Menge heissen Wassers im Verdrängungsapparat vollständig erschöpft und filtrirt. Das erhaltene klare Filtrat wird zunächst gewogen und auf eine runde Zahl von 350 bis 400 g gebracht. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit bestimmt man das specifische Gewicht entweder mit dem Piknometer oder dem Aräometer unter Berücksichtigung aller Vorsichtsmaassregeln, die bei derartigen Bestimmungen nothwendig sind.

Man wägt nun in einem trocknen oder vorher mit der gerbsäurehaltigen Flüssigkeit ausgespülten Kolben so viel von der Probeflüssigkeit ab, als zur Füllung des Piknometers oder eines Cylinders, in den der Aräometer tauchen soll, nothwendig ist, und setzt die vierfache Menge des aus dem specifischen Gewicht sich vorläufig ergebenden Gerbstoffs an thierischer Blösse zu. Die thierische Haut bereitet man sich zweckmässig in folgender Weise: ein Stück von einer zum Gerben vorbereiteten, von Haaren, Kalk u. s. w. gereinigten Haut wird mehrere Stunden in fliessendes Wasser gelegt, dann auf ein reines Brett gespannt, getrocknet und nach dem Trocknen mit einer groben Holzfeile in Pulver verwandelt.

In verschlossenem Glase kann das Pulver längere Zeit aufbewahrt werden. — Vor dem Gebrauch wird dies Hautpulver einige Zeit in reinem Wasser geweicht und hierauf in einem leinenen Tuch zwischen den Händen gut ausgepresst, damit nicht durch allzuviel anhängendes Wasser das specifische Gewicht der gerbstoffhaltigen Flüssigkeit verändert werde.

Nach dem Zusatze des Hautpulvers zu der gerbstoffhaltigen Flüssigkeit verschliesst man den Kolben und schüttelt einige Zeit tüchtig. — Die Abwägungen der Flüssigkeit und Hautmenge brauchen nur annähernd zu sein. Nach dem Absetzen des Niederschlags giesst man die darüber stehende Flüssigkeit durch ein feines Tuch entweder direct in den Messcylinder oder in das Piknometer und bestimmt das specifische Gewicht.

Für die Praxis hat man speciell construirte Aräometer angefertigt, bei denen die Differenz des specifischen Gewichts die Gerbstoffprocente ergeben. Die Eintheilung bei diesem Aräometer ist nach Graden oder Procenten. Zeigt eine Gerbstofflösung vor der Fällung 5,5 Proc. und nach der Fällung 1,5 Proc., so wäre also der Gerbstoffgehalt 4 Proc.

Soll dagegen aus dem mit Aräometer oder Piknometer gefundenen specifischen Gewicht der Gerbstoffgehalt berechnet werden, so mag folgendes Beispiel die Anleitung geben.

30 g Rinde wurden mit 350 g Wasser erschöpft. Durch das specifische Gewicht, welches bei 15° C. 1,0100 betrug, wurden 2,5 Proc. Gerbstoff angezeigt. Nach dem Ausfällen mit dem Hautpulver und Filtriren war das specifische Gewicht 1,0060 = 1,5 Proc. Gerbstoff. Die Differenz zwischen den beiden Bestimmungen ist 1 Proc., die Flüssigkeit war also 1 procentig und die angewandten 350 g derselben enthielten 3,5 g Gerbstoff. Da letztere in 30 g Rinde enthalten waren, so ergiebt die Rechnung (30 : 3,5 = 100 : x) einen Gehalt der Rinde an Gerbstoff von 11,66 Proc.

Methode von Mittenzwey und Terreil (Mittenzwey, Journ. f. prakt. Chem., Band 61, S. 61; Terreil, Comptes rendus 78, 790). Diese beruht auf der bekannten Eigenschaft der Gerbsäure und ihrer Verwandten, in alkalischen Lösungen Sauerstoff aufzunehmen; aus der Quantität des verschluckten Sauerstoffs ist die Menge der Gerbsäure zu berechnen.

Fig. 170.

Die Ausführung des Verfahrens, das nach den Mittheilungen des Verfassers sich auch zur Bestimmung des Eisenoxyduls, Manganoxyduls und Indigos eignet, ist folgendes:

Die Luft in einer $1^1/_2$ l fassenden Flasche A (Fig. 170) communicirt mit der Atmosphäre durch die gebogenen Glasröhren b und c, deren letzter Theil sich auf 1,5 bis 1 mm verengt. Die Verbindung derselben durch ein mässig langes Kautschukrohr mit Quetschhahn f dient zum Verschluss. Mit dem Kork- oder besser Kautschukstopfen g kann man die Röhren verbinden und zur Füllung und Entleerung herausnehmen. Vor dem Beginn der Operation müssen die Luft in der Flasche und alle zur Verwendung kommenden Flüssigkeiten die Temperatur des Arbeitsraumes besitzen. Zweckmässig wählt man eine Temperatur von 15° C. Man füllt darauf die Flasche A mit 200 ccm einer 3- bis 5procentigen Kali- oder Natronlauge, fügt dann 1,000 g in Papier leicht eingewickelte Gerbsäure (bezw. der zu untersuchenden Substanz) hinzu, öffnet, nachdem der Stopfen wieder fest aufgesetzt worden ist, für einen Augenblick den Quetschhahn, um die eingeschlossene Luft unter den Druck der Atmosphäre zu setzen, und beschleunigt durch häufiges Schütteln die Absorption des Sauerstoffs. Durch Umwickelung mit einem Tuch wird die Flasche vor Temperaturerhöhung durch die Hand geschützt. — Nach mehrmaligem Schütteln wird durch die Oeffnung d der Röhre c Wasser aus einem damit gefüllten und gewogenen Becherglase b durch Oeffnen des Quetschhahns f ein-

gesogen (Fig. 171). Findet nach öfterem Schütteln keine Einsaugung mehr statt, so ist der Versuch beendet. Die aus dem Becherglase in die Flasche eingetretenen Gramme Wasser, die sich als Differenz zwischen dem ersten und zweiten Wägen des Becherglases ergeben, zeigen die Anzahl von Cubikcentimetern verschluckten Sauerstoffs an, welche auf die Temperatur von 0° und 760 mm Druck leicht nach der bekannten Formel reducirt werden können. 1 g Gerbsäure und 1 g Gallussäure sollen nach Mittenzwey 175 ccm, nach Terreil (Comptes rendus 78, p. 990) dagegen 200 ccm Sauerstoff absorbiren. Die grosse Differenz in diesen Angaben von Mittenzwey und Terreil, welche die sonst sehr einfache und praktische Methode ungenau erscheinen lässt, rührt vielleicht

Fig. 171.

von der Anwendung in ihrer Reinheit verschiedener Gerbsäuren oder davon her, dass die angewandten alkalischen Lösungen von verschiedener Concentration waren.

So absorbirten nach Mittenzwey 1,000 g Gerbsäure in 200 ccm einer Kalilauge von 35 Proc. KOH nach heftigem und anhaltendem Schütteln nicht mehr als 22 ccm Sauerstoff. Dieses interessante Factum verdient noch näher untersucht zu werden.

Wir erwähnen, dass Terreil — indem er Mittenzwey's Methode modificirte und an Stelle von verdünnter Kalilauge eine concentrirte von 30 Proc. anwandte — im Gegensatz zu Mittenzwey fand, dass auf diese Weise eine grössere Menge Sauerstoff absorbirt wurde, wenn man die Dauer der Einwirkung auf 24 Stunden ausdehnte.

Die Ausrechnung des Resultats ist sehr einfach. Angenommen, es seien 140 g Wasser aus dem Becherglase in die Flasche *A* gesogen worden, so entsprechen diese 140 ccm Sauerstoff. Will man ein noch genaueres Resultat haben, so reducirt man dieses Volum auf 0° und 760 mm Druck unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes.

Da nun nach Mittenzwey 175 ccm Sauerstoff 1 g Gerbsäure entsprechen, so ergiebt sich durch die Rechnung ($175 : 140 = 1 : x$) 0,800 g Gerbsäure.

Bei Gegenwart von Gerb- und Gallussäure schlägt Mittenzwey vor, die erstere durch Blösse auszufällen und das Filtrat in die Absorp-

tionsflasche zu bringen, 3 bis 4 Proc. Kalium- oder Natriumhydroxyd zuzusetzen, und die Gallussäure auf oben beschriebene Weise zu bestimmen. Hatte man vorher die Gesammtmenge durch Absorption von Sauerstoff in der Flasche bestimmt, so giebt die Differenz der beiden Bestimmungen die Procente Gerbsäure an.

Zweckmässig soll ein Vorversuch gemacht werden, um hieraus die Menge der Substanz annähernd zu berechnen, welche 175 ccm Substanz binden. Eine noch offene Frage ist es, ob die verschiedenen Gerbsäuren von verschiedenen Pflanzen abstammend unter denselben Bedingungen gleich viel Sauerstoff absorbiren. Ref. glaubt dies bezweifeln zu müssen.

Die Eigenschaft, Sauerstoff in alkalischer Lösung aufzunehmen, theilt die Gerbsäure mit einer ganzen Reihe von organischen Körpern, und es bleibt daher zu untersuchen, ob die die Gerbsäure in den meisten Fällen begleitenden Substanzen, wie Pectin etc., nicht ebenfalls höher oxydirt werden und dadurch der Gerbstoffgehalt zu hoch gefunden wird.

Hallwachs wenigstens, der die Methode Mittenzwey's mit den verschiedenen anderen verglich, fand, wie wir später sehen werden, dass dieselbe über 1 Proc. zu hohe Resultate giebt.

Terreil, welcher dasselbe Verfahren anwendet, fand, wie schon früher erwähnt, dass 0,1 g Gerbsäure 20 ccm Sauerstoff absorbirt. Die Absorption ist erst nach 24 Stunden vollständig. Terreil führt den Versuch in einer in Cubikcentimeter eingetheilten Röhre aus, welche an dem einen Ende einen Glashahn trägt und an dem anderen Ende durch einen Glasstopfen luftdicht verschlossen ist. Er bringt in dieselbe 0,1 bis 0,2 g der zu untersuchenden Substanz und 20 ccm 30procentiger Kalilauge und lässt während 24 Stunden unter mehrmaligem Umschütteln reagiren; er öffnet dann die Röhre in einer Wasserwanne, beobachtet die stattfindende Absorption und berechnet aus dieser den Gerbsäuregehalt.

Der Umstand übrigens, dass die Temperatur- und Luftdruckverhältnisse berücksichtigt werden müssen, macht die Methode unbequem. Immerhin ist es lohnend, dieselbe eingehend zu prüfen, um sie eventuell für technische Zwecke nutzbar zu machen.

Grassi's Methode. Grassi schlägt vor (Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 254), die Gerbsäure mittelst Bariumhydroxyd als gerbsaures Barium zu fällen, aus diesem Salz mit Schwefelsäure das Barium abzuscheiden und die Gerbsäure durch Titration mit Kaliumpermanganat zu bestimmen. Es bedarf diese Methode noch weiterer Ausbildung.

Wagner's Methode. Wagner (Dingler's Journ. Bd. 183, S. 227) unterschied zuerst die vorkommenden Gerbsäuren, wie schon oben erwähnt, in pathologische und physiologische. Da die letzteren nur Werth für den Rothgerber haben sollen, so suchte Wagner nach einer einfachen Methode, dieselben zu bestimmen. Da nach seiner Ansicht die aus Galläpfeln gewonnene pathologische Gerbsäure oder das Tannin, welches seither zur Titerstellung verwendet wurde, nicht als Grundlage der Bestimmung

der physiologischen dienen konnte, so suchte er zunächst das Atomgewicht der letzteren zu bestimmen. Zur Ermittelung desselben wählte Wagner durch Kochen aus Eichenspiegelrinde erhaltene Gerbsäure. Er fällte den Extract aus der Rinde mit Cinchoninsulfat, setzte den erhaltenen Niederschlag durch Kochen mit Bleiacetat in gerbsaures Blei um und zersetzte letzteres mittelst Schwefelwasserstoff in Gerbsäure und unlösliches Bleisulfid. Die in der Lösung befindliche Gerbsäure wurde nochmals mit Cinchoninlösung gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, nach dem Wägen im Wasser suspendirt und mit Kaliumpermanganat so lange tropfenweise versetzt, bis alle Gerbsäure zerstört war. Zu dieser Flüssigkeit wurde Schwefelsäure gefügt, um das darin enthaltene Cinchonin in schwefelsaures Cinchonin überzuführen; dieses wurde dann bei 120° C. getrocknet und als neutrales schwefelsaures Cinchonin gewogen. Wurde das Atomgewicht des Cinchonins zu 308 angenommen, so fand Wagner das der Eichengerbsäure zu 813. Zum Fällen von 1,000 g Gerbsäure braucht man 0,3715 g Cinchonin, die 0,4523 g schwefelsaurem Cinchonin entsprechen. Ausser Cinchonin, welches wesentlich billiger ist, kann ebensogut Chinin, Morphin, Strychnin u. s. w. genommen werden. Das durch Umkrystallisiren gereinigte schwefelsaure Cinchonin ist von constanter Zusammensetzung; eine Beimengung von Cinchonidin ist, da beide Basen isomer sind, unschädlich.

Zur Ausführung der Bestimmung löst Wagner 4,523 g Cinchoninsulfat in 1 l Wasser auf. Als Indicator verwendet er essigsaures Rosanilin, von welchem er zu der obigen Titrirflüssigkeit 0,08 bis 0,1 g hinzusetzt. In Verbindung mit der Cinchoninlösung giebt das Anilinroth die Beendigung der Ausfällung der Gerbsäure durch die röthliche Färbung der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit zu erkennen. 1 ccm der erwähnten Cinchoninlösung entspricht 0,1 g Gerbsäure. Vortheilhaft ist es, 0,5 g Schwefelsäure vor dem Versuch zuzusetzen, weil dadurch das Absetzen beschleunigt und der Niederschlag weniger löslich wird. Bei seinen Gerbstoffbestimmungen verwendete Wagner 10 g von der gerbstoffhaltigen Substanz, die mit destillirtem Wasser einige Zeit gekocht wurden; die erhaltene Lösung wurde nach dem Filtriren auf 500 ccm gebracht. 50 ccm dieser Lösung entsprachen 1 g angewendeter Substanz, zu dieser setzte er aus einer Bürette Cinchoninlösung, bis die über dem flockigen Niederschlag stehende Flüssigkeit nicht mehr trüb war, sondern eine schwach röthliche Färbung zeigte.

Aus der Beschaffenheit und Leichtigkeit, mit der sich der Niederschlag absetzt, lässt sich bei einiger Uebung ein Schluss auf die Vollständigkeit der Ausfällung ziehen. Zweckmässig bleibt es immer, Controlversuche anzustellen. Die aus gerbsaurem Cinchonin bestehenden Niederschläge werden gesammelt und nachdem man einen grösseren Vorrath davon hat, mit Bleiacetat und Wasser gekocht, bis die röthliche Farbe des Niederschlags in eine braune übergegangen und alles Cinchonin in Lösung ist. Aus der heiss filtrirten Lösung wird durch Schwefelsäure

der Ueberschuss des Bleies abgeschieden und aus der vom Bleisulfat befreiten Flüssigkeit durch Eindampfen unter Zusatz von Schwefelsäure neutrales Cinchoninsulfat gewonnen.

Büchner, der die Methode von Wagner einer eingehenden Prüfung unterwarf (Dingler's Journal 184, Seite 334) bemerkt, dass es von wesentlichem Einflusse sei, in welcher Weise man das Schütteln der Flüssigkeit bewerkstellige, um das Herannahen der Endreaction an dem raschen oder langsamen Absetzen des Niederschlags zu bemerken. Er empfiehlt das Umschütteln in horizontaler, kreisförmiger Bewegung, wodurch nach 5 bis 8 Minuten das Absetzen des Niederschlags bewirkt werde, so dass die darüberstehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheine, und hinsichtlich ihrer Färbung leicht beurtheilt werden könne. Durch vielfach angestellte Versuche hat sich Büchner überzeugt, dass es überflüssig ist, weniger als 0,2 bis 0,3 ccm der Cinchoninlösung zuzusetzen, da 0,1 ccm derselben keinen bemerkbaren Einfluss auf die Endreaction ausübt. — Setzt sich der Niederschlag schwierig ab, was bei stark gerbstoffhaltigen Rinden oft eintritt, so nimmt man von ein und derselben Abkochung mehrere Proben, setzt zu der einen 2 ccm und lässt ruhig absetzen, zu einer anderen 4 ccm, zu einer dritten 6 ccm, zu einer vierten 8 ccm und beobachtet nach einiger Zeit, welche Probe ausgefällt ist. Ist die dritte Probe, welche 6 ccm enthielt, noch nicht fertig, während bei der vierten, welche 8 ccm enthielt, die Endreaction überschritten ist, so fügt man zu einer fünften Probe nur 7 ccm. Auf diese Weise kann man rasch und sicher die Bestimmungen ausführen. — In Betreff der Versuche, welche Büchner anstellte, um das Verhalten von Cinchoninsulfat und anderer zum Bestimmen der Gerbsäure angewandten Substanzen gegen Pectinstoffe (Begleiter der Gerbsäure) zu studiren, sei auf die Originalabhandlung verwiesen; angeführt mag nur sein, dass nach diesen Versuchen Cinchoninsulfat, Leimlösung und Alaunlösung für sich keine Fällung von Pectinstoffen herbeiführen, dass dagegen nach der Methode von Persoz und Fehling-Müller Resultate erzielt worden, welche mehr oder weniger zu hoch sind.

Neubauer, welcher Wagner's Methode der Bestimmung des Atomgewichts der Eichengerbsäure in seiner Schrift „Die Schälung der Eichenrinden" (Wiesbaden, W. Kreidel), eingehend kritisirt, weist die Unrichtigkeit des von Wagner gefundenen Atomgewichtes nach und kommt zu dem Schluss, dass die Wagner'sche Methode in ihrer jetzigen Gestalt unbrauchbare, weil zu niedrige Resultate liefere.

Die von Neubauer[1]) modificirte Methode Löwenthal's. Diese bildet die wichtigste von allen Gerbsäurebestimmungsmethoden, da sie bei richtiger Ausführung constant übereinstimmende Resultate giebt, auch leicht und sicher auszuführen ist. Schon lange war es bekannt, dass die Gerbsäure in wässeriger Lösung durch Sauerstoff abgebende Substanzen

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1871, S. 1.

leicht oxydirt wird, so z. B. durch Chlorkalklösung, durch alkalische Lösung von Ferricyankalium und besonders leicht durch Kaliumpermanganat.

Monier[1]) verwendete zuerst eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat zum Titriren der Gerbsäure. Er setzte so lange von der Lösung dieses Salzes zu, bis die Flüssigkeit durch einen geringen Ueberschuss roth gefärbt wurde.

Löwenthal[2]) zeigte weiter, dass die Gerbsäure bei gleichzeitiger Anwesenheit von Indigolösung so zerstört wird, dass mit dem Verschwinden der blauen Farbe auch die letzte Spur der vorhandenen Gerbsäure zersetzt wird und dadurch der Endpunkt der Reaction leicht zu finden ist.

Zur Ausführung der Methode bedarf man 1) eine Indigocarminlösung, hergestellt in der Weise, dass man 30 g reinen, teigförmigen Indigocarmin in 1 l kalten destillirten Wassers unter öfterem Umschütteln löst, dann in kleine Medicinflaschen von ungefähr 240 g Inhalt filtrirt und diese nach sorgfältigem Verschluss 1 Stunde lang auf 70° C. im Wasserbade erhitzt. Durch das Erhitzen auf diese Temperatur wird die Entstehung von Pilzmycelien in der Indigocarminlösung verhindert und dieselbe für lange Zeit verwendbar gemacht. Nur ganz reiner Indigocarmin kann zur Darstellung dieser Lösung verwendet werden; namentlich muss derselbe frei von Indigoroth sein. Ist dies nicht der Fall, so lässt sich der Endpunkt der Reaction wegen der am Schluss erscheinenden röthlichen oder braunen Nüance schwer feststellen. Ist dagegen die Indigocarminlösung rein, so geht die schliesslich eintretende grünliche Farbe plötzlich in ein reines Goldgelb über;

2) eine Tanninlösung: Chemisch reines Tannin wird bei 100° C. einige Stunden lang getrocknet; 2 g davon werden in 1 l Wasser gelöst. Da die möglichste Reinheit des Tannins zur Erzielung genauer Resultate erforderlich ist, so prüft man das Tannin zuerst nach der Hammer'schen Methode. Zu diesem Zweck löst man etwa 3 g bei 100° C. getrocknetes Tannin in 250 ccm Wasser auf und bestimmt mit einem Piknometer das specifische Gewicht. In 150 ccm dieser Tanninlösung wird die Gerbsäure mit etwas Grünblösse gefällt, das specifische Gewicht von Neuem bestimmt und dann der Gerbstoff, wie früher angegeben, berechnet. Neubauer fand sein von Tromsdorf bezogenes Tannin 98,86 procentig. Um die Tanninlösung, welche im höchsten Grade zum Schimmeln geneigt ist, haltbar zu machen, wird dieselbe in kleine, etwa 18 g haltende, Fläschchen gefüllt, einige Stunden im Wasserbad bei 70° C. erhitzt und liegend aufbewahrt;

3) eine Chamäleonlösung. Dieselbe muss eine solche Concentration besitzen, dass 20 ccm der Indigolösung zur Entfärbung etwa

[1]) Comptes rendus, 46, p. 44.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie 81, S. 150.

12 bis 14 ccm davon bedürfen und zur Zerstörung des Tannins in 10 ccm der 0,2 Proc. enthaltenden Tanninlösung 9 bis 10 ccm erforderlich sind, mithin 1 ccm der Chamäleonlösung 0,0020 bis 0,0022 Tannin oxydirt. Eine solche Lösung erhält man durch Auflösen von 10 g reinen, krystallisirten, trocknen Kaliumpermanganats in 6 l Wasser;

4) $^1/_{10}$ Normaloxalsäurelösung. Zur Titerstellung der Chamäleonlösung kann man auch im Falle, dass man kein genügend reines Tannin zur Hand hat, eine $^1/_{10}$ Normaloxalsäurelösung benutzen, die in 1000 ccm Wasser 6,3 g reine Oxalsäure enthält. — Bei vergleichenden Versuchen, die Neubauer anstellte, fand derselbe, dass 6,3 g Oxalsäure 4,157 g Tannin äquivalent seien [1]). Die Oxalsäure erhitzt man in kleinen gut verschlossenen Glasflaschen, um sie vor Zersetzung durch Pilzvegetationen zu schützen, einige Stunden bis auf 70° C.;

5) reine Thierkohle. Fein gepulverte Knochenkohle wird mit Salzsäure vollständig ausgezogen und darauf durch Decantation mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction im Waschwasser ausgewaschen und unter Wasser in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt;

6) verdünnte reine Schwefelsäure. Titerstellung. Zuerst werden die Beziehungen zwischen Indigolösung und Chamäleonlösung festgestellt, indem man 20 ccm Indigolösung mit 700 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, das Becherglas, worin sich die Flüssigkeit befindet, auf eine weisse Unterlage — einen Porcellanteller — stellt und unter stetigem Umrühren so lange Chamäleonlösung zufliessen lässt, bis die anfangs tiefblaue Lösung erst in Dunkelgrün, dann in Hellgrün, dann in Grünlichgelb und schliesslich durch den letzten Tropfen Chamäleonlösung in ein schönes Goldgelb übergeht. Gegen das Ende der Reaction muss der Zusatz der Chamäleonlösung sehr vorsichtig geschehen und nach dem Zusatz von einigen Tropfen immer gehörig umgerührt werden, sonst überschreitet man leicht die Endreaction. Bei gutem Indigo ist der Uebergang von dem grünlichen in den rein goldgelben Farbenton beinahe ein plötzlicher. Hat man den Verbrauch von Chamäleonlösung für 20 ccm Indigolösung festgestellt, so wiederholt man den Versuch unter Zusatz von 10 ccm Tanninlösung (20 ccm Indigolösung, 700 ccm Wasser, 10 ccm Schwefelsäure und 10 ccm Tanninlösung).

---

[1]) Ca. 10 ccm Tanninlösung = 0,02 g Tannin wurden nach Zusatz von 20 ccm Indigolösung mit Chamäleonlösung titrirt und verlangten im Mittel von vier Bestimmungen 7,1 ccm Chamäleonlösung. 1 ccm der letzteren entsprach mithin 0,002817 g Tannin. 10 ccm Normaloxalsäurelösung bedurften von derselben Chamäleonlösung 14,6 ccm. Mithin entsprechen 0,063 g Oxalsäure 0,04118 g Tannin. Das Mittel aus drei Versuchen ergab 0,063 g Oxalsäure = 0,04157 g Tannin. — Nimmt man mit Strecker das Moleculargewicht nach der Formel $C_{27}H_{22}O_{17}$ mit 618 an, so entsprechen nach den obigen Bestimmungen

$$15 \text{ Mol. } C_2H_2O_4 = 2 \text{ Mol. Tannin.}$$

63 g Oxalsäure entsprechen 41,20 g Tannin, während der oben erwähnte praktische Versuch 41,57 g Tannin ergab.

Von der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der Chamäleonlösung zieht man die Menge ab, welche 20 ccm Indigolösung bedurften und findet dann, wieviel die 10 ccm Tanninlösung erforderten. Durch einfache Division kann man leicht den Wirkungswerth von 1 ccm Chamäleonlösung berechnen. Zur Controle und Bestätigung wird der Versuch zwei Mal angestellt. Beachtet muss werden, dass die Indigolösung immer eine solche Concentration habe, dass 20 ccm derselben mindestens ebenso viel Chamäleonlösung erfordern, als 10 ccm Tanninlösung, oder sicherer noch die Hälfte mehr als diese. Der Titer der Chamäleonlösung muss häufig controlirt werden.

Untersuchung der Eichenrinde. 1) Darstellung des Rindenauszugs. Die mikroskopische Untersuchung der Eichenrinde zeigt, dass der Gerbstoff keineswegs überall gleichmässig vertheilt ist. Legt man feine Querschnitte von jüngerer und älterer Rinde in Glycerin, setzt eine geringe Menge Eisenchloridlösung zu und betrachtet sie unter dem Mikroskop, so zeichnen sich die gerbstoffführenden Partien sehr schön und deutlich durch eintretende Blau- oder Schwarzfärbung aus.

Die Steinzellen enthalten nach Neubauer gar keinen Gerbstoff. Sie bilden in jungen Rinden einen Ring zwischen der Mittelrinde und Innenrinde; ausserdem kommen sie zerstreut in der Mittelrinde, Bastschicht und Borke vor. Um eine richtige Durchschnittsprobe zu bekommen, muss man die gemahlene Rinde gehörig mischen und besonders darauf achten, dass Pulver und Fasern gemischt sind, da nach Neubauer das Pulver gerbstoffreicher ist als die Faser.

Um von nicht gemahlenen Rinden eine richtige Durchschnittsprobe zu bekommen, schlägt F. Kathreiner vor (Gerberzeitung XXIII, Nr. 12), in folgender Weise zu verfahren. Man breitet die von verschiedenen Partien entnommenen Proben auf glatter, reiner Unterlage aus, so dass die zuerst gezogene Probe einen Raum von etwa 1 bis $1^1/_2$ cm Höhe und 9 qcm Fläche einnimmt; hierauf legt man die zweite, dritte und die folgenden Proben, bis zur Höhe von 10 bis 15 cm. Nunmehr hebt man an 8 bis 10 Stellen Proben von je 10 qcm heraus, und legt sie in der Reihenfolge ihrer Entnahme wieder wie vorhin über einander, breitet sie aber auf einer Fläche von 900 qcm aus. Die hiervon gezogenen 3 bis 4 Proben von je etwa 100 qcm Bodenfläche können noch ein Mal über einander gelegt oder dem Analytiker übergeben werden. Es sei dies nur ein Beispiel, welches nach Umständen in Bezug auf die Grösse der zu bestreuenden Fläche geändert werden muss. — Um Proben von ungemahlener Valonea zu nehmen, verfährt man zuweilen so, dass man mit der Zange Stücke aus den einzelnen Borken bricht. Kathreiner macht darauf aufmerksam, dass man auch den Theil des Bechers nehme, auf dem die Eichel sitzt, da dieser zum grössten Theil aus Steinzellen bestehe und nur Spuren von Gerbsäure enthalte.

Neubauer nimmt eine Probe von 1000 g, pulverisirt dieselbe

auf einer Mühle mit stählernem Mahlwerk. Eine grössere zur Analyse hinreichende Partie wird bei 100° C. im Wasserbade vollständig ausgetrocknet, dann in ein sorgfältig getrocknetes Kölbchen noch heiss eingefüllt und gut verschlossen. Nach dem Erkalten wägt man die zur Bereitung des wässerigen Auszugs erforderlichen Quantitäten von je 20 g ab. Das Auskochen geschieht am zweckmässigsten für eine gleiche Rindenmenge mit gleicher Zeitdauer; 20 g Rinde werden mit 750 ccm Wasser dreiviertel Stunden gekocht, nach dem Erkalten in einen Literkolben gebracht und dieser bis zur Marke mit Wasser gefüllt, darauf wird gehörig geschüttelt, absetzen gelassen oder filtrirt; zu jedem Versuch nimmt man 10 bis 20 ccm je nach dem grösseren oder geringeren Gerbstoffgehalt der Rinde mit der Pipette heraus [1]).

10 bis 20 ccm dieses wässerigen Auszugs, 20 ccm Indigolösung, 10 ccm verdünnte Schwefelsäure und 750 ccm Wasser werden in ein grosses Becherglas gebracht, welches auf einer weissen Unterlage steht; aus einer Gay-Lussac'schen Bürette lässt man so lange Chamäleonlösung zutropfen, bis die blaue Farbe in schönes Goldgelb übergegangen ist.

Auch dieser Bestimmungsmethode wurde der Vorwurf gemacht, dass der Eichenrindenauszug keine reine Gerbstofflösung sei, sondern, wie wir früher bereits anführten, eine Reihe von anderen Körpern enthalte und dass die in den Eichenrinden vorkommende Gerbsäure, die R. v. Wagner als physiologische bezeichnet, nicht identisch sei mit der pathologischen, dem Tannin der Galläpfel, auf welches man ja die Resultate bezieht. — Bezüglich des letzten Vorwurfs muss zugegeben werden, dass die erhaltenen Resultate nicht den absoluten Gehalt der Eichenrinde an Gerbsäure ergeben. Die erhaltenen Zahlen sind nur relativ, aber doch vollständig unter sich vergleichbar. Der Gerber und Techniker will meistens nicht den absoluten Gehalt an Gerbsäure wissen, sondern prüfen, wieviel die eine Rinde im Vergleich zu einer anderen an Gerbsäure mehr enthält; zu diesem Zwecke liefert die in Rede stehende Methode ganz brauchbare Resultate.

Ebensowenig lässt sich der erste Einwand bestreiten, dass verschiedene organische Stoffe in der Eichenrinde vorkommen, die durch Chamäleonlösung zerstört werden und dadurch das Resultat beeinträchtigen.

---

[1]) Neubauer (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1871, S. 32) zeigte, dass selbst dreistündiges Kochen ohne Einfluss auf das Resultat und somit Neubrand's Behauptung, dass die Gerbsäure beim Kochen mit Wasser zersetzt werde, unrichtig sei. Neubauer bestätigt die Ansichten von Lipowitz (Gerberztg. S. 187) und Mittenzwey (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 91), dass ein Theil der Gerbsäure fester gebunden sei und durch Wasser allein schwer oder gar nicht ausgezogen werden könne. Er fand, dass der Gerbstoffgehalt von einer und derselben Rinde verschieden ausfällt, je nachdem die Rinde kalt oder warm extrahirt wird.

Der Gehalt an schwerlöslicher Gerbsäure schwankt in den verschiedenen Rinden. Die kalt extrahirte enthält noch durch mehrmaliges Kochen ausziehbare Gerbsäure.

Zu diesen Stoffen, welche mit der Gerbsäure in dem wässerigen Rindenauszug vorkommen, gehören unter anderen Pectinsäure, Aepfelsäure, Fette u. s. w. — Schon Cech (Zeitschrift f. analyt. Chem. 7, S. 134) stellte Versuche an, wie sich verdünnte Lösungen von Essig-, Aepfel-, Wein-, Citronensäure, von Zucker, Dextrin, Gummi, Fett, Coffein, Harnstoff etc. gegen Chamäleonlösung verhalten. Er fand, dass diese Stoffe in verdünnten Lösungen gar nicht, ja selbst in concentrirtem Zustande erst nach einiger Zeit oxydirt werden. Will man also jede Einwirkung der Chamäleonlösung auf diese Stoffe vermeiden, so braucht man nur nach Cech's Vorschlag den wässerigen Rindenauszug gehörig zu verdünnen.

Neubauer stellte durch wiederholte Versuche fest, dass auf Pectinsäure Chamäleonlösung nicht ohne Einwirkung sei. Er fand bei diesen Versuchen, dass reine Thierkohle im Stande, einer gerbsäurehaltigen Flüssigkeit sämmtlichen Gerbstoff zu entziehen. Auf diese Thatsache hin schlägt Neubauer folgende Modification des Löwenthal'schen Verfahrens vor.

In 10 bis 20 ccm der Rindenabkochung wird, wie oben beschrieben, mit Chamäleonlösung der Gerbstoffgehalt bestimmt. Weitere 10 bis 20 ccm werden mit so viel reiner Thierkohle behandelt, bis das Filtrat nach Zusatz von Natriumacetat und Eisenchlorid keine Gerbsäurereaction mehr giebt. Das Filtrat von der Thierkohle wird mit 20 ccm Indigolösung und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, das Ganze mit Wasser auf 700 bis 800 ccm gebracht und mit Chamäleon titrirt. — Die Anzahl der verwendeten Cubikcentimeter Chamäleonlösung nach Abzug der für den Indigo erforderlichen bringt man von den bei der ersten Titrirung gefundenen Cubikcentimetern Chamäleon in Abzug und berechnet aus dem Rest die Menge der reinen Gerbsäure. Pectinsäure und andere Stoffe, die von Chamäleon zersetzt werden, bleiben bei der Behandlung mit Kohle in Lösung; die für sie erforderliche Menge Chamäleon wird besonders bestimmt und kann in Rechnung gebracht werden. Von der Kohle nicht zurückgehaltene Körper erforderten für 10 ccm Rindenauszug 0,20 bis 0,25 ccm Chamäleon.

Bei Gerbmaterialien, in denen ausser Gerbsäure auch Gallussäure vorkommt, die von Chamäleonlösung ebenfalls oxydirt und von Kohle gleich der Gerbsäure zurückgehalten wird, wie z. B. nach Stenhouse im Sumach, Valonea, Dividivi etc., erhält man beim Verfahren nach der Löwenthal'schen Methode zu hohe Resultate; es empfiehlt sich, in diesem Falle entweder die Hammer'sche oder Risle-Bennat'sche anzuwenden. Nichtsdestoweniger giebt die Löwenthal'sche von Neubauer modificirte Methode bei Einhaltung der angegebenen Bedingungen gut übereinstimmende Resultate.

J. Löwenthal[1]) selbst hat sein Verfahren der Gerbstoffbestimmung modificirt. Er titrirt zuerst mit Kaliumpermanganatlösung bei Gegen-

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1877, S. 33.

wart von Indigolösung, wobei die verbrauchte Menge Permanganatlösung die Quantität Gerbsäure und der vorhandenen übrigen oxydirbaren Körper angiebt. Alsdann fällt er in einer neuen abgemessenen Portion des gerbstoffhaltigen Auszugs alle Gerbsäure mit Leim oder, wie bei der Hammer'schen Methode angegeben, mit präparirtem Hautpulver, und filtrirt, nachdem sich der Niederschlag zu Boden gesetzt hat. Eine gemessene Menge des Filtrats wird mit Indigolösung versetzt und mit Permanganatlösung titrirt. Der Verbrauch an Permanganatlösung der zweiten Titrirung von dem der ersten abgezogen giebt die Daten zur Berechnung der Gerbstoffmenge [1]). Die Methode soll nach Procter (Chem. News 1877, Nr. 924, XXXVI) gute Resultate liefern und leicht auszuführen sein.

Uebersichtliche Vergleichung der Resultate der vorstehend beschriebenen Methoden. Hierzu theilen wir eine tabellarische Zusammenstellung mit, welche Hallwachs ermittelte. Derselbe [2]) verglich die verschiedenen Gerbsäurebestimmungsmethoden, indem er dieselbe Rinde nach verschiedener Methode analysirte. Wie gross die Differenzen sind, geht aus der hier angegebenen Tabelle hervor.

Procentgehalt an Gerbstoff bestimmt nach der Methode von:

Rinde	Fehling-Müller	Löwenthal	Hammer	Fleck	Mittenzwey
A	6,16	—	5,24	—	—
B	6,11	—	5,25	—	—
I	13,80	13,24	13,00	12,10	14,07
II	9,74	9,35	9,00	8,48	10,31
III	9,25	9,28	8,77	8,15	10,22
IV	8,90	8,57	8,00	7,48	9,27

[1]) Ein Beispiel von J. Löwenthal möge zur weiteren Erklärung dienen. 10 g Sumach wurden mit $^3/_4$ l Wasser einige Zeit gekocht, nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit zu 1 l aufgefüllt:

1) 10 ccm Sumachlösung und 25 ccm Indigolösung bedurften	16,6	ccm
2) beim zweiten Versuch	16,5	„
zusammen	33,1	ccm
die 50 ccm Indigolösung bedurften	13,2	„
also brauchten 20 ccm Sumach	19,9	ccm
1) 50 ccm Filtrat, aus dem die Gerbsäure mit Leim oder Hautpulver gefällt war, bedurften	11,2	„
2) zweiter Versuch	11,1	„
zusammen	22,3	ccm

Permanganatlösung.

50 ccm Indigolösung erforderten	13,2	„
demnach erforderten Gallussäure und andere oxydirbare Körper in 100 ccm	9,1	„

Permanganatlösung; somit für 20 ccm Sumachlösung 1,8 ccm. Zieht man diese 1,8 ccm von den 19,9 ccm ab, so erhält man die Menge Permanganatlösung, welche für 20 ccm Sumachlösung erforderlich ist.

[2]) Dingler's polyt. Journ., Bd. 180.

Die Methode Mittenzwey's im Vergleich zu den nach Fehling-Müller und Löwenthal erzielten Resultaten liefert dieser Tabelle nach Resultate, welche um 0,5 bis 0,9 Proc. zu hoch sind. — Das Fleck'sche Verfahren giebt die niedrigsten, dieselben bleiben um 0,5 bis 0,7 Proc. unter den von Fehling-Müller und Löwenthal erzielten, welche ziemlich übereinstimmen. Zwischen ihnen stehen die Resultate nach der Hammer'schen Methode, welche etwas niedriger sind als die nach Fehling-Müller und Löwenthal. Nimmt man mit Neubauer an, dass bei der Löwenthal'schen Methode bei Anwesenheit von Pectin um 0,2 bis 0,3 Proc. zu hohe Resultate sich ergeben, so zeigt sich, dass die Hammer'sche und modificirte Löwenthal'sche Methode beinahe genau übereinstimmende Resultate liefern.

3. Wasser. Auf die Beschaffenheit des Wassers hat man schon seit langer Zeit in der Gerberei grosses Gewicht gelegt. Man hält noch heute das Wasser gewisser Gegenden entweder nur für Sohlleder tauglich und fabricirt dementsprechend an diesem Platze nur Sohlleder, oder man erachtet es nur für die Fabrikation von Oberleder passend und verfertigt ausschliesslich solches. Ja, Empiriker gehen so weit, die schöne Gerbung, den glatten Schnitt, die Geschmeidigkeit des Oberleders grösstentheils von der Natur des Wassers herzuleiten, während doch offenbar zu Erzielung dieser Eigenschaften eine Reihe von Factoren zusammenwirken müssen.

Die Ansichten über die Verwendbarkeit eines Wassers für Oberleder- oder Sohllederfabrikation gehen oft weit auseinander, da die Beurtheilung des Wassers nicht auf einer chemischen Analyse basirt, sondern nur aus äusseren Anzeichen ohne positiven Anhaltspunkt hergenommen wird.

Im Allgemeinen verlangt man für die Oberlederfabrikation ein weiches Wasser, für die Sohllederfabrikation dagegen härteres. Wir unterlassen eine eingehende Erörterung dieser Frage, die füglich in einem chemisch-technologischen Werke besprochen zu werden bestimmt ist.

Die Nachweisung und Bestimmung von Kalk, Magnesia, Alkalien, von Salzsäure, Schwefel- und Kohlensäure, die meistens durch ihre grössere oder geringere Menge den Charakter des Wassers bestimmen, kann auf die bei der „Untersuchung des Wassers“ (S. 1 ff.) angegebene Weise geschehen. Ebenso ist über die Härtebestimmung mit alkoholischer Seifenlösung, die in manchen Fällen die vollständige Analyse des Wassers ersetzt, in dem erwähnten Abschnitt nachzusehen.

4. Kalk. Der Kalk, welcher in den Gerbereien im ausgedehnten Maasse zum Enthaaren der Häute, meistens in der Form von Kalkmilch, angewandt wird, ist, nachdem er oft 4 bis 5 Monate in den sogenannten Kalkäschern benutzt wurde, auf seinen Gehalt an dem allein wirksamen Bestandtheil, auf Calciumhydroxyd, zu untersuchen. Zu diesem Zwecke werden 20 ccm der Aescherlösung rasch durch ein Faltenfilter filtrirt,

mehrmals mit destillirtem Wasser gewaschen, hierauf wird Lackmustinctur hinzugesetzt und mit Normaloxalsäurelösung titrirt, bis die blaue Farbe in eine rothe überzugehen beginnt. 1 ccm Normaloxalsäurelösung entspricht 0,028 g Aetzkalk. Das Auswaschen muss rasch geschehen, damit der Aetzkalk während desselben kein Kohlendioxyd aus der Luft anzieht und in unlösliches Calciumcarbonat übergeht.

5. Einfettungsmittel. a) *Talg.* Ueber die Güte dieses Fettes, welches im geschmolzenen Zustand hinreichend rein im Handel zu haben ist, giebt eine Schmelzpunktsbestimmung ausreichenden Aufschluss. — Bei den verschiedenen Talgsorten liegt der Schmelzpunkt zwischen 37 und 52°. Die Bestimmung desselben geschieht in der Weise, dass man in eine fein ausgezogene an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre eine geringe Menge Talg oder Paraffin hineinbringt, das Röhrchen durch einen Gummiring mit dem Thermometer verbindet und beides in einem Becherglas mit Wasser vorsichtig erwärmt. In dem Moment, wo der Körper aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht, liest man die Temperatur ab, lässt darauf erstarren und wiederholt den Versuch.

b) *Paraffin.* In neuerer Zeit wird an Stelle des Talges häufig Paraffin angewendet. Der Preis desselben richtet sich nach dem Schmelzpunkt; Sorten mit höherem Schmelzpunkt werden theurer bezahlt, als die mit niederem; deshalb ist auch hier eine Schmelzpunktsbestimmung (s. Talg) ausreichend.

c) *Degras.* Statt des Thranes verwendet man jetzt sehr häufig Lederschmiere oder Degras, eine Fettemulsion, welche theils bei der Sämischgerberei als Abfall gewonnen, theils für die Lederfabrikation speciell hergestellt wird. — Die Untersuchung desselben erstreckt sich in erster Linie auf die Ermittelung des Fettgehalts; in der Regel ist auch erforderlich, eine Aschenbestimmung sowie den Nachweis von freier Schwefelsäure vorzunehmen.

Der im Handel vorkommende Degras ist von sehr verschiedener Zusammensetzung; da sein Werth allein durch den Fettgehalt bedingt ist, so sollte man denselben immer feststellen. Dr. Jacobson in Berlin untersuchte verschiedene Sorten Degras: I. von Amiens, II. von Holland, III. von Cöln. Er fand, dass der Cölner den grössten Wassergehalt zeigte, nämlich 29 bis 30 Proc., der von Amiens 19 bis 20 Proc., der aus Holland 11 bis 12 Proc. Der Aschengehalt betrug bei dem aus Holland 0,28, bei dem von Amiens 1,5 und bei dem Cölner 2,5 Proc.

Die Fettbestimmung kann auf folgende Weise geschehen: 6 bis 10 g Degras werden genau abgewogen, mit 50 bis 60 ccm 10- bis 12procentiger Kali- oder Natronlauge gekocht bis eine vollständige Verseifung stattgefunden hat; dann wird verdünnte Salz- oder Schwefelsäure zugesetzt bis blaues Lackmuspapier roth gefärbt wird und die gebildete Seife in freie Fettsäuren und Alkalisulfat resp. Chlorid zersetzt

ist. Erstere sammeln sich als eine Oelschicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit an. Um sie leicht von derselben trennen zu können, setzt man eine genau gewogene Menge weissen Wachses zu. Beim Erkalten erstarren dann die Oele mit dem Wachs zu einem festen Kuchen, der leicht und ohne Verlust entfernt und zwischen Fliesspapier getrocknet werden kann. Um ganz sicher zu sein, dass alles Wasser entfernt ist, schmilzt man das Fett in einem vorher gewogenen Gläschen. Sollte sich nach dem Schmelzen noch ein Wassertropfen absetzen, so erhitzt man die Fettmasse so lange bei 100° C., bis alles Wasser verdampft ist. Nach dem Erkalten wägt man und zieht von dem erhaltenen Gewicht dasjenige des zugesetzten Wachses ab.

Bestimmung des Aschengehalts. Dieselbe kann auf die gewöhnliche Weise durch Glühen einer abgewogenen Menge in einer Platinschale geschehen, bis der Rückstand weiss ist, derselbe wird dann gewogen.

Eine Nachweisung von Schwefelsäure, die in dem Degras enthalten sein kann, ist ebenfalls von Wichtigkeit und in bekannter Weise vorzunehmen.

d) *Thran.* Von den verschiedenen Thranarten wird in der Gerberei meistens nur der Robben- und der Wallfischthran, selten dagegen der echte Leberthran angewendet. Gefälscht wird derselbe zuweilen mit Harz. Die Nachweisung des letzteren ist bei Untersuchung der Oele (S. 618) näher beschrieben. Die übrigen Beimischungen nachzuweisen, erfordert eine genaue Untersuchung.

e) *Glycerin.* Das Glycerin hat sich als Appreturmittel für Oberleder in neuerer Zeit einen Platz in der Gerberei erobert. Die Untersuchung beschränkt sich auf eine Bestimmung des specifischen Gewichts, weil aus letzterem der Wassergehalt und aus diesem die Güte des Glycerins zu ermitteln ist. Mit zunehmendem Wassergehalt vermindert sich sein Volumgewicht, wie aus nachstehender Tabelle ersehen werden mag.

Wasser in 100 Theilen Glycerin	Specifisches Gewicht
0	1,266
5	1,250
10	1,233
15	1,217
20	1,202
25	1,187
30	1,169
35	1,155
40	1,144
45	1,130
50	1,117.

Erzeugniss (Leder). *Uebersicht.* Wohl bei keinem anderen Industrie- und Handelsproduct hat man bis auf den heutigen Tag so

geringes Gewicht gelegt auf eine chemisch-technische Untersuchung zur Feststellung des Werthes und der Qualität wie bei dem Leder. — Der Consument oder Händler steht von vorn herein von jeder Beurtheilung ab und kauft entweder von renommirten Fabriken oder er beurtheilt das Leder lediglich nach Schnitt, Geschmeidigkeit und Gewicht. Wenn nun auch nicht geleugnet werden kann, dass diese äusseren Merkmale für den Kenner ziemlich verlässliche sind, so muss andererseits doch zugegeben werden, dass sie uns bezüglich des Werthes in manchen Punkten im Unklaren lassen. Man braucht z. B. nur darauf hinzuweisen, wie schwankend der Wassergehalt in den verschiedenen Lederarten ist, je nachdem sie gelagert waren, um die Wichtigkeit einer auf Maass und Gewicht beruhenden Prüfungsmethode zu beweisen.

Leider sind nach dieser Richtung von tüchtigen Fachmännern noch keine gründlichen Untersuchungen unternommen worden und ist die Literatur in den chemisch-technischen Werken darüber auch äusserst dürftig. Ed. Marquis[1]) unternahm eine chemische Untersuchung verschiedener Ledersorten aus den Lohgerbereien des Archangel'schen Gouvernements und befolgte dabei folgenden Gang:

Marquis' Verfahren. 1) Bestimmung des Fettes und Harzes. Eine genau abgewogene Menge fein geschnittenen, vorher im Exsiccator getrockneten Leders wurde dreimal hinter einander mit Aether digerirt; nachdem man letzteren abdestillirt hatte, wurde das Destillationskölbchen, dessen Gewicht vorher bestimmt war, mit dem Rückstand gewogen. Das aus Fett und harzartigen Körpern bestehende Gemisch wurde mit kaltem Alkohol behandelt, um die harzigen Bestandtheile von dem Fett zu trennen. — Diese Fettbestimmungsmethode kann keine genauen Resultate geben, weil ausser Fett auch andere Körper, wie z. B. Gerbsäure, durch den Aether gelöst werden.

2) Bestimmung des Kalkes im Leder. 6,211 g fein geschnittenen Leders wurden im Platintiegel eingeäschert, die Asche wurde mit Salzsäure behandelt, die Lösung filtrirt und das Filter hinlänglich mit Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrat wurde der Kalk mit Ammonhydroxyd und Ammonoxalat ausgefällt. Der Niederschlag wurde ausgewaschen und in Salpetersäure gelöst. In der so erhaltenen Lösung wurde die Oxalsäure durch Chamäleonlösung bestimmt und aus der verbrauchten Menge derselben die Menge des Kalkes berechnet. Marquis fand in verschiedenen Proben zwischen 1 und 3 Proc. Kalk.

3) Bestimmung der Gerbbestandtheile. Die von Marquis angewandte Gerbsäurebestimmungs-Methode beruht auf so unsicheren Principien, dass man sie mitzutheilen füglich unterlassen kann.

---

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Russland, Jahrg. 4, Heft 10, S. 389; cf. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1866, S. 236.

Untersuchungsmethode nach Heinzerling. Der Ref. schlägt an Stelle der Marquis'schen Methode folgenden Gang der chemisch-technischen Untersuchung vor:

Wasserbestimmung. 10 g in kleine Würfel zerschnittenes Ober- oder Sohlleder werden in einem trocknen Luftstrom so lange zwischen 80 bis 90° C. getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken ist. Man bedient sich hierzu eines Luftbades, wie in Fig. 172 abgebildet ist.

Fig. 172.

Das zerschnittene Leder wird in ein, in der Mitte erweitertes, vorn spitz zulaufendes Rohr gefüllt, in das Luftbad gebracht und getrocknet.

Aschengehalt. 5 g Leder werden in einem Porcellan- oder Platintiegel geglüht bis alle Kohle verbrannt ist. Sollte dies schwer zu erreichen sein, so setzt man vorsichtig Ammonnitrat zu, um die Einäscherung zu beschleunigen. Die Asche wird gewogen und wie gewöhnlich berechnet.

Wird der Aschengehalt sehr hoch gefunden (7 bis 10 Proc.), so dass der Verdacht vorliegt, dass das Leder durch eine unorganische Substanz beschwert worden sei, so prüft man die Asche nach dem gewöhnlichen analytischen Gang zuerst qualitativ und bestimmt dann die ermittelten Beimischungen, wie Barium- oder Calciumchlorid, in frisch abgewogenem Leder.

Da der Kalk in dem Leder einen nachtheiligen Einfluss auf die Haltbarkeit ausübt, besonders bei dem Oberleder Brüchigkeit verursacht, so ist es immer wichtig, den Kalkgehalt kennen zu lernen. Zu dem Zwecke wird der von einer bestimmten Menge Leder erhaltene Rückstand in Salzsäure gelöst, die Lösung mit destillirtem Wasser verdünnt, dann filtrirt; das Filtrat mit einigen Tropfen Salpetersäure gekocht, mit Salmiak und Ammonhydroxydlösung versetzt, um Eisen und Thonerde abzuscheiden. Im Filtrat wird dann durch Ammonoxalat der Kalk als Calciumoxalat gefällt und als Calciumcarbonat oder Aetzkalk gewogen. Sind in der salzsauren Lösung der Asche noch Glieder der fünften Gruppe vertreten, so müssen dieselben natürlich entfernt werden.

Fettgehalt. Da manche Ledersorten übermässig mit Fett geschmiert werden, besonders um das Gewicht derselben zu erhöhen, so ist

es von Interesse, den Fettgehalt kennen zu lernen. Zu dem Zweck werden nach Cailletet 5 bis 10 g feingeschnittenen Leders in 60 bis 70 ccm 6- bis 8 procentiger Kali- oder Natronlauge in einem Kölbchen längere Zeit gekocht, um alle animalischen und vegetabilischen Fette zu verseifen. Zersetzt man die Seifenlösung darauf mit Salzsäure, so scheiden sich auf der Flüssigkeit die freien Fettsäuren ab.

Um letztere zu bestimmen, löst man dieselben in 20 oder in 30 ccm Terpentinöl, bringt die Flüssigkeit nebst der Fettlösung in eine graduirte Röhre, liest das Volum der die Fettsäuren gelöst enthaltenden Terpentinölschicht ab und erfährt aus der Volumzunahme des Terpentinöls die Menge der Fettsäuren. Habe man z. B. 20 ccm Terpentinöl verwandt und habe das Volum der Lösung von Terpentinöl und Fettsäuren 26 ccm betragen, so ergiebt sich durch Subtraction 6 ccm als die Menge der Fettsäuren. Das Gewicht derselben erfährt man durch Multiplication der gefundenen Cubikcentimeter mit dem specifischen Gewicht.

Statt der oben beschriebenen Fettbestimmungsmethode kann man auch zweckmässig das bei der Analyse des Degras näher beschriebene Verfahren befolgen.

Ganz genau sind diese Fettbestimmungsmethoden zwar nicht, da die Fette als Fettsäuren gewogen werden; jedoch sind sie für technische Zwecke ausreichend.

Stickstoffbestimmung. Da die gereinigte Lederhaut einen bestimmten Stickstoffgehalt zeigt, so hat Müntz vorgeschlagen, den Stickstoffgehalt im Leder zu bestimmen und daraus einen Schluss auf die chemische Zusammensetzung desselben zu ziehen. Die Methode ist ebenso gut anwendbar bei lohgarem wie bei mineralgarem Leder.

0,6 bis 1 g entweder feingeraspeltes oder feingehacktes Leder werden mit viel Natronkalk vermischt in eine ziemlich lange Röhre gefüllt, worauf man Stickstoff als Ammoniak nach der Varrentrapp-Will'schen Methode bestimmt. Man beachte, dass man den durch Fällen mit Platinchlorid erhaltenen Platinsalmiak nicht als solchen wägen und daraus den Stickstoffgehalt berechnen darf, weil leicht Fehler dadurch entstehen könnten, dass die beim Glühen von Haut oder Leder mit Natronkalk auftretenden Ammoniakbasen mit grösserem Moleculargewicht ebenfalls Verbindungen mit Platinchlorid eingehen. Man muss deshalb den Niederschlag in einem Porzellantiegel glühen und aus dem erhaltenen metallischen Platin den Stickstoffgehalt (1 Aeq. Platin = 1 Aeq. Stickstoff) berechnen.

Nach Reimer besitzt das Coriin, welches in geringer Menge in der Haut vorkommt, die Formel $C_{30} H_{50} N_{10} O_{15}$ und erhält demnach 28,3 Proc. Stickstoff. Der Bindegewebssubstanz, aus welcher die rohe Haut grösstentheils besteht, kommt die Formel $(C_{15} H_{23} N_5 O_6)$ zu und enthält 30,3 Proc. Stickstoff. Man kann deshalb unter Voraussetzung, dass 4 bis 6 Proc. Coriin in der Haut enthalten sind, den Stickstoffgehalt rund zu 30 Proc. annehmen. Fände man also durch die Analyse in einer Ledersorte 15

Proc. Stickstoff, so enthält dieselbe 50 Proc. Hautsubstanz und 50 Proc. an übrigen Stoffen als Wasser, Gerbmaterialien, Fette etc.

Gerbstoff. 1) *Gerbsäure.* Mehr von wissenschaftlichem als praktischem Interesse ist es, die Menge Gerbmaterial zu erfahren, die in einer Ledersorte enthalten ist. Handelt es sich darum, die Menge Gerbsäure im lohgaren Leder festzustellen, so muss bemerkt werden, dass eine genau geprüfte Methode noch nicht bekannt ist. Die Methode Marquis' leidet, wie wir bereits vorher erwähnten, an verschiedenen Mängeln. Andere Methoden erfordern eine Trennung der Gerbsäure von der thierischen Faser, was ohne Zersetzung der ersteren kaum zu erreichen ist. Mittenzwey's Methode allein ist werth, einer eingehenden Prüfung unterzogen zu werden.

2) *Mineralbestandtheile.* Die in dem mineralgaren Leder vorkommenden Gerbmaterialien, bei dem Knapp'schen die Eisensalze, bei dem Heinzerling'schen die chromsauren Alkalien, Chromoxydsalze und Thonerdeverbindungen, können nach dem Zerstören des Fasergewebes leicht auf dem gewöhnlichen analytischen Wege bestimmt werden.

Gare. Um zu beurtheilen, ob ein Leder gar d. h. vollständig gegerbt sei, betrachtet man meistens die Schnittfläche, welche bei garem Leder gleichmässig in der ganzen Masse sein muss und keine dunklen Streifen an den Seiten, noch in der Mitte haben darf. Ungares Leder hat eine Schnittfläche von ungleichmässigem Aussehen; an der Seite wie in der Mitte sind dunkle Streifen vorhanden.

Bei lohgarem Leder hat man zur Unterscheidung von garem und ungarem Leder das Verhalten zu kochendem Wasser benutzt. Wird ein dünn geschnittenes Stück ungares Leder mit Wasser zum Kochen erhitzt, so bläht es sich bedeutend auf, wird durchscheinend und zähe wie eine Speckhaut; nur die Stellen, die durchgegerbt sind, erscheinen undurchsichtig und kaffeebraun. Zwischen den Fingern gerieben, ist ein solches Leder weich und klebrig. Die von ungarem Leder erhaltene Abkochung ist gewöhnlich schon während des Erkaltens trübe, gelb bis hellbraun gefärbt und hinterlässt nach dem Verdampfen der Flüssigkeit beim Erkalten etwas Gelatine. Gares Leder in dünn geschnittenen Streifen mit Wasser gekocht, schrumpft stark ein, wird undurchsichtig und kaffeebraun von Farbe und erweist sich, nach dem Erkalten zwischen den Fingern gerieben, bröcklich. Der von garem Leder erhaltene Absud ist durchsichtig, rothbraun gefärbt und zeigt, nachdem derselbe bis zur Syrupdicke eingedampft ist, beim Erkalten kein Gelatiniren.

Nachweisung von Beschwerungsmitteln im Leder. In der neueren Zeit wird nicht selten, um ein höheres Gewicht zu erzielen, bei fertig gegerbtem Ober- oder Sohlleder nicht nur Chlorbarium, Chloraluminium oder Traubenzucker, in wässeriger concentrirter Lösung, auf der Aasseite aufgetragen, sondern manchmal auch das ganze Leder mit einer solchen Lösung durchtränkt. Die Nachweisung dieser

Fälschungsmittel in dem Leder, von denen die beiden ersteren als die unschuldigsten bezeichnet werden müssen, ist nicht sehr schwer. Das Leder wird zu diesem Zweck einige Stunden mit lauwarmem Wasser digerirt; ein Theil der erhaltenen wässerigen Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert, und darauf mit Silbernitrat auf Chlor geprüft. Ein anderer Theil wird mit Schwefelsäure auf Bariumsalz geprüft. Auf Aluminiumsalze reagirt man mit Ammonhydroxyd.

In allen drei Fällen entstehen, wenn diese Körper vorhanden sind, Niederschläge. Das Chlorsilber färbt sich am Licht bald dunkel, der mit Ammoniak erzeugte Niederschlag von Thonerde ist voluminös. Entstehen nur geringe Trübungen bei diesen Reactionen, so liegt keine Fälschung vor. — Die Nachweisung des Traubenzuckers ist etwas schwieriger, da der in Lösung gegangene Gerbstoff, beispielsweise das Tannin, bei der Spaltung Traubenzucker liefert, worauf Rücksicht genommen werden muss. Man digerirt, wie vorher erwähnt, das Leder eine Zeit lang mit lauwarmem Wasser, giebt, um alle in Lösung befindliche Gerbsäure auszufällen, etwas essigsaures Kupfer vorsichtig hinzu, filtrirt, wenn ein Niederschlag entsteht, setzt Fehling'sche Kupferlösung hinzu und kocht etwa 12 bis 15 Minuten. Eine starke Ausscheidung von Kupferoxydul lässt auf eine Beschwerung des Leders mit Traubenzucker schliessen.

Physikalische Prüfungsmethoden des Leders. Will man nur die Qualität des Leders prüfen, so können nachfolgende Prüfungsweisen directen Aufschluss geben.

I. Volumenveränderung und Widerstandsfähigkeit gegen Wasser.

Da Widerstandsfähigkeit gegen Wasser wohl zu den vornehmsten Eigenschaften des Leders gehört, so wird man ein solches, welches langsamer und in geringerer Qualität Wasser aufsaugt, als das unbedingt bessere ansehen müssen. Die nachfolgende Tabelle ist ohne weitere Erklärung verständlich.

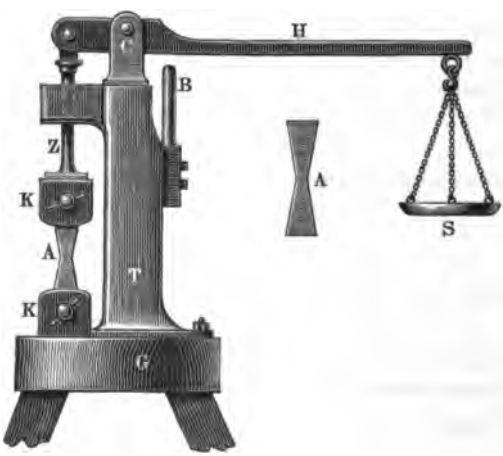
	Lohgares Leder									
	Sohlleder A.				Sohlleder B.				Kalbleder C.	
	Gewicht g	Zunahme in Proc.	Dicke mm	Zunahme in Proc.	Gewicht g	Zunahme in Proc.	Dicke mm	Zunahme in Proc.	Gewicht g	Zunahme in Proc.
bei Beginn	2,43	—	3,45	—	2,40	—	4,25	—	1,5	—
nach 35 Min.	3,03	24,7	4,25	23,1	3,50	42,8	4,75	11,7	2,3	53,3
„ 16 St.	3,33	37	4,60	33,3	3,30	34,7	4,6	8,2	2,5	66,6
„ 4 Tagen	3,33	37	4,60	33,3	3,60	46,9	4,70	10,6	2,56	70,6

	Heinzerling'sches mineralgares Leder					
	Sohlleder E.				Kalbleder F.	
	Gewicht g	Zunahme in Proc.	Dicke mm	Zunahme in Proc.	Gewicht g	Zunahme in Proc.
bei Beginn	2,66	—	4,75	—	1,50	—
nach 35 Min.	2,66	0	4,75	0	1,50	0
„ 16 St.	2,83	6,4	5,00	5,2	1,66	10,6
„ 4 Tagen	3,21	20,6	5,20	9,5	2,30	53,3

Aus den obigen Zahlen geht hervor, dass das lohgare Sohlleder am leichtesten Wasser aufnimmt, das Heinzerling'sche anfangs gar nicht, nach 16 Stunden nur $6^1/_2$ Proc. und selbst nach 4 Tagen nur 20 Proc.

Das lohgare Leder war ziemlich stark ausgelaugt, so dass das Wasser dunkel gefärbt wurde und die Probe A nach 16 Stunden an Gewicht nicht mehr zunahm, B vom ersten bis zweiten Tag sogar wieder etwas abnahm. Beim Biegen des Leders trat beim lohgaren das Wasser, schon nach 35 Minuten in Perlen hervor, während sich beim mineralgaren nichts zeigte selbst nach 4 Tagen noch nicht; nur beim Oberleder traten schliesslich Wassertropfen aus.

Fig. 173.



II. Prüfung der Festigkeit des Leders. Dieselbe kann wesentlich nach zwei Richtungen hin vorgenommen werden; man kann die Festigkeit bestimmen, welche dem Zerreissen entgegenwirkt und jene, welche dem Zerbrechen Widerstand leistet. Die Widerstandsfähigkeit gegen Zerreissen kommt besonders bei Ledersorten in Betracht, welche zu Treib- oder Tragriemen verwendet werden sollen, während die Wider-

standsfähigkeit gegen Zerbrechen bei öfterem Biegen an derselben Stelle, namentlich bei Leder, welches als Sohlen- oder Oberleder zu Schuhwerk verarbeitet werden soll, in die Wagschale fällt.

Um den Widerstand gegen das Zerreissen zu bestimmen, sind specielle Apparate construirt worden. Wir wollen hier kurz den Wiener'schen (Fig. 173) beschreiben.

Die zu prüfenden Lederproben werden am besten mittelst eines Ausschlageisens aus einer bestimmten Stelle der Haut geschlagen. Man giebt ihnen entweder die Form von *A* (Fig. 173), oder wenn man, was oft sehr wichtig ist, gleichzeitig Dehnung und bleibende Elasticität bestimmen will, die Form von Fig. 174. Bei vergleichenden Prüfungen muss man darauf achten, dass die Dicke der Proben die gleiche sei. Man spannt das Lederstück *A* in die beiden Klammern *K* und *K*. Die Klammer *K* ist durch die Zugstange *Z*, welche durch eine entsprechende Oeffnung des Trägers *T* geht, mit dem Hebel *H* verbunden. Der lange Hebelarm, an dem die Wagschale hängt, verhält sich zu den kürzeren, wie 100 zu 1. Im unbelasteten Zustande sind beide Hebelarme im Gleichgewicht. Der ganze Apparat ist auf einem starken Holzgestell befestigt. Die an *T* angeschraubte Stütze *B* verhindert das Umschlagen der Hebel im Momente des Zerreissens von *A*. Man belastet die Wagschale *S* bis das Leder reisst. Je stärker sich das Leder dehnt, bevor es reisst, und je grösser das zum Zerreissen nothwendige Gewicht ist, desto bedeutender ist seine Festigkeit. Die aufgelegten Gewichte mit 100 multiplicirt geben die Kraft an, die zum Zerreissen nothwendig war.

Fig. 174.

Um den Widerstand des Leders gegen Zerbrechen zu bestimmen, sind noch keine speciellen Apparate construirt worden; wohl aus dem Grunde, weil die Aufgabe keine leichte ist. Erfahrene Techniker brachten an dem Rande eines Schwungrades verschiedene Lederstücke in der Weise an, dass solche bei jeder Umdrehung desselben hin und her gebogen wurden, und beobachteten nun das Verhalten der einzelnen Stücke bis zum Zeitpunkte des Zerbrechens unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Umdrehungsgeschwindigkeit und zogen daraus ihre Schlüsse.

2) Leim.

Uebersicht. Der Leim wird je nach dem zu seiner Fabrikation angewandten Rohmaterial in zwei Kategorien eingetheilt: Lederleim und Knochenleim. Obgleich nämlich das aus beiden Rohstoffen her-

zustellende möglichst reine Product: Gelatine, das nämliche ist, chemisch also auch der Leim, den man aus beiden Rohstoffen gewinnt, der gleiche sein müsste, so sind doch die Verunreinigungen, die es eben bewirken, dass das Product nicht Gelatine, sondern Leim ist, je nach Anwendung des einen oder des anderen Rohmaterials verschiedene.

Die Untersuchung des Rohmaterials ist bei Anwendung von Knochen oder von Leimleder die gleiche: es wird auf den Grad von mechanisch anhängenden Verunreinigungen geprüft. Im Betriebe, der in seinem ersten Theile wesentlich in oftmals wiederholtem Waschen des Leimguts besteht, wird geprüft, wie weit es gelungen ist, Verunreinigungen und diejenigen Chemikalien, die zur Vorbereitung des Leimguts zum Versieden gedient haben, zu entfernen.

Das fertige Product endlich wird auf seinen Wassergehalt, auf seine Verunreinigungen und namentlich auf seine Klebekraft geprüft.

Rohstoff. Uebersicht. Als Rohstoff für die Leimfabrikation dienen entweder Hautstücke, Sehnen, Gerberabfälle (Leimleder) — auch weissgares (mit Alaun gegerbtes) Leder wird verwendet — oder Knochen.

I. Rohstoffe zur Lederleimfabrikation. *Uebersicht.* Am häufigsten kommen im Handel getrocknete Abfälle der Gerbereien vor: Leimleder. Die Prüfung zerfällt in 1) die Feststellung resp. Sichtung der Waare selbst: ob Kalb-, Rind-, Schaf- oder Rossleder — es kann diese Prüfung nur empirisch vorgenommen werden, und muss der Fabrikant durch Erfahrung befähigt sein, die vorliegenden Hautabschnitzel auf ihren Ursprung zu erkennen —; 2) in die Feststellung der Menge der dem Leimleder anhaftenden Verunreinigungen incl. des Wassergehaltes. Der ermittelte Gehalt des käuflichen Leimleders an reinem Leder bildet einen Anhaltspunkt zur Werthbestimmung der Waare, indem man annimmt, dass je nachdem Kalb-, Rind-, Schaf- oder Rossleder verwendet wird, je 100 kg reinen trocknen Leders 40 bis 30 kg trocknen Leim liefern. Aber nicht nur nach der Reinheit und Ergiebigkeit des Materials richtet sich der Preis, sondern auch nach dem Ursprung derselben, indem die Haut von Kälbern und jungen Schafen einen helleren, besser bezahlten Leim giebt, als die von ausgewachsenen Thieren gleicher Art, während Rosshäute durch einen ihnen eigenthümlichen, kaum zu entfernenden braunen Farbstoff dem zu gewinnenden Leim eine ganz dunkele Farbe verleihen.

Bestimmung der Verunreinigung und des Wassergehaltes. Zu diesem Zwecke wird von dem zu untersuchendem Quantum eine möglichst genaue Durchschnittsprobe aus mehreren Ballen genommen, die Probe gewogen, in Wasser eingeweicht, oftmals auch mit stark verdünnter Salzsäure zur Entfernung der letzten Spuren von Kalk ausgewaschen (natürlich muss die Säure auch wieder ausgewaschen werden), auf Netzen ausgebreitet, und bei einer 30° nicht übersteigen-

den Temperatur möglichst rasch, d. h. bei starkem Luftzuge getrocknet und wieder gewogen. (Der Kalk bildet die Hauptmenge der hier vorkommenden Verunreinigungen, da das Leimleder von Seiten des Gerbers vor dem Trocknen zum Schutz gegen Fäulniss mit Kalkmilch durchgerührt zu werden pflegt.)

In gleicher Weise wie Gerberabfälle werden die übrigen Rohmaterialien auf ihre Reinheit geprüft; auch bei ihnen ist es wesentlich, festzustellen, welcher Thiergattung sie entstammen.

II. Knochen. Diese werden theils frisch (technische Bezeichnung „grün"), theils getrocknet verarbeitet. Zweckmässig werden auch sie auf die ihnen anhaftenden Verunreinigungen geprüft, indem man den durch Waschen verursachten Gewichtsverlust einer bestimmten Menge feststellt.

Betrieb. I. Lederleimfabrikation. Bei dieser wird das Rohmaterial durch öfter wiederholtes Bringen in verdünnte Kalkmilch (Einäschern) zum Versieden vorbereitet. Das Einäschern hat den Zweck, die Hautstücken aufquellen zu machen, anhaftende Fleischtheile zu zerstören, das anhaftende Fett zu verseifen. Dem Einäschern folgt das Auswaschen des Leimguts. Je sorgfältiger dies vorgenommen wird, desto besser sowohl in Aussehen als in Klebekraft ist der zu gewinnende Leim; es ist daher vom Fabrikanten das Auswaschen auf das Sorgfältigste zu überwachen. Die Prüfung geschieht, indem man das aus den Waschmaschinen abfliessende Waschwasser auf seine Alkalinität mit Lackmuspapier untersucht. Um die letzten Spuren von Kalk zu entfernen, bringt man wohl auch das ausgewaschene Leimleder in sehr verdünnte ($^1/_2$procentige) Schwefel- oder Salzsäure, wäscht dann aufs Neue mit Wasser aus und prüft das abfliessende Waschwasser auf seinen Säuregehalt.

Beim Versieden des Leimguts, sei es in offenen Kesseln, sei es in geschlossenen Gefässen, finden chemische Prüfungen nicht statt. Man folgt der fortschreitenden Leimbildung, indem man kleine Gefässe mit der dem Kochkessel entnommenen Lösung füllt, und dieselbe möglichst rasch — durch Einsenken in kaltes Wasser — abkühlt. Je nach der Festigkeit der so gewonnenen Gallerte lässt man die Leimlösung entweder behufs Verstärkung weiter sieden, oder entfernt sie aus dem Kessel zur Abkühlung.

II. Knochenleimfabrikation. Bei dieser unterscheidet man zwei Verfahren zur Leimgewinnung: das Säuren der Knochen und das Dämpfen derselben. Beiden Methoden geht das Entfetten der Knochen durch Kochen mit Wasser voran, welches aber in chemisch-analytischer Beziehung zu keiner Bemerkung Veranlassung giebt.

Säureverfahren. Bei diesem werden die Knochen, nachdem sie auf geeignete Weise in Stücke gebrochen und entfettet sind, in Bottichen, die in bekannter Art zu Systemen vereinigt über einander stehen, um

ein Ueberleiten der in ihnen enthaltenen Flüssigkeit von einem in den anderen zu gestatten, mit verdünnter Salzsäure behandelt. Dieses Säuren hat den Zweck, das in den Knochen neben der leimgebenden Substanz vorhandene Calciumphosphat zu zersetzen und in zwei lösliche Körper überzuführen: Calciumchlorid und -Superphosphat. Die Aufgabe des Chemikers ist es, bei der Controle des Betriebes festzustellen, ob das Calciumphosphat völlig gelöst ist. Zu diesem Behuf wird ein Knochenstück aus dem letzten Säurebottich herausgenommen, nach sorgfältigem Abwaschen mit verdünnter Salzsäure digerirt, die Flüssigkeit filtrirt und mit klarem Kalkwasser neutralisirt. Bei Anwesenheit von Phosphorsäure in irgend erheblicher Menge entsteht dann sofort ein Niederschlag von Calciumphosphat. Will man genauer arbeiten, was im Betriebe nur selten nöthig sein wird, so muss man das zur Probe dem letzten Säurebottich entnommene Knochenstück, resp. mehrere derselben nach sorgfältigem Waschen mit Wasser und Trocknen möglichst zerkleinern, eine genau gewogene Menge mit verdünnter Schwefelsäure digeriren, filtriren, das Filter aussüssen und aus dem Filtrat in bekannter Weise die Phosphorsäure als Magnesium-Ammonphosphat fällen und bestimmen. Es wird das Resultat einen Anhaltspunkt dafür geben, wie viel Salzsäure man den Knochen zur vollständigen Entfernung des Calciumphosphats noch zuzusetzen hat, wobei allerdings darauf Rücksicht zu nehmen ist, dass die Salzsäure zur Erreichung des Zweckes im Ueberschuss vorhanden sein muss.

Die gesäuerten Knochen werden dann sorgfältig abgewaschen, wobei das ablaufende Waschwasser auf seinen Säuregehalt mit Lackmus zu prüfen ist und nach geschehener Reinigung in geschlossenen Gefässen mit Wasserdampf erhitzt. Eine Prüfung der gebildeten Leimlösung findet nicht statt, da dieselbe zur sofortigen Verarbeitung zu schwach ist, und erst, sei es im Vacuum, sei es bei Luftzutritt eingedampft werden muss.

Dämpfverfahren. Das Dämpfen der Knochen behufs Lösung des Leims, bei welchem das Calciumphosphat in fester Form mit den übrigen nicht leimgebenden Substanzen des Knochens zurückbleibt und zu Knochenmehl verarbeitet wird, giebt zu chemischen Untersuchungen keine Veranlassung.

Erzeugniss. I. Tafelleim. *Uebersicht.* Er ist aus der nach dem Erkalten gelatinirten Leimlösung dargestellt, indem man dieselbe in Tafeln zerschnitt und auf Netzen, sei es in freier Luft, sei es in geeigneten Trockenräumen zum Trocknen brachte. Da Leim in nicht ganz geringem Maasse hygroskopisch ist, so geht der Werthbestimmung zweckmässig eine Wasserbestimmung voran:

Wasserbestimmung. In bekannter Weise erwärmt man abgewogene Stücke des zu prüfenden Leims so lange auf 100°, bis sich keine Gewichtsabnahme mehr nachweisen lässt. Der Gewichtsverlust ergiebt den Wassergehalt. Es ist aber hierbei zu bemerken, dass jeder luft-

trockne Leim etwa 5 bis 6 Proc. Wasser enthält, und dass daher nur der darüber hinausgehende Wassergehalt einer Handelswaare zu Ausstellungen Veranlassung geben kann.

Gehaltsbestimmung. a. Prüfung auf chemischem Wege. Zur Feststellung des Glutingehaltes des Leims ist das Fällen der aus einer gewogenen Menge Leim gewonnenen Lösung mit Tannin, oder das Titriren derselben mit einer Lösung von bekanntem Gehalt an Tannin empfohlen worden [1]); Untersuchungen von Weidenbusch haben aber gezeigt, dass das Resultat in keiner Weise genau und zuverlässig ist, da Tannin und Glutin sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden. Ausserdem hat Ref. sich durch eigene Versuche davon überzeugt, dass wenn man Lösungen von braunem Leim, also einem verunreinigten Glutin mit Gerbsäure behandelt, nicht nur das Glutin, sondern auch der Farbstoff gefällt werden.

Ebensowenig kann der von Noffat [2]) vorgeschlagenen Bestimmung des Glutins im Leim durch Verbrennen des letzteren mit Natronkalk und Feststellen der Menge des gebildeten Ammoniaks das Wort geredet werden, da dieser Methode die durch nichts bewiesene Annahme zu Grunde liegt, dass ausser dem Glutin im Leim keine stickstoffhaltigen Verbindungen vorkommen.

b. Prüfung auf mechanischem Wege. Schattenmann [3]) schlug vor, gewogene Leimstücke in Wasser von derselben Temperatur gleich lange Zeit liegen zu lassen und dann festzustellen, das Wievielfache ihres Eigengewichtes die Leimstücke an Wasser beim Quellen aufgenommen hatten; je mehr Wasser der Leim aufnahm, desto besser sollte er sein. Es ist dieses Verfahren aber durchaus unzuverlässig. Wie Schattenmann z. B. selbst angiebt, hat ein von ihm geprüfter Leim aus Wildleder, den er als „sehr gut" bezeichnet, in 24 Stunden nur das $3^1/_2$fache seines Eigengewichts an Wasser aufgenommen, während in der gleichen Zeit ein anderer, als „weniger gut" bezeichneter Leim das Sechsfache seines Gewichtes an Wasser absorbirte.

Lipowitz [4]) hat empfohlen, 5 Thle. Leim nach dem Aufquellen in kaltem Wasser in soviel heissem Wasser zu lösen, dass die Lösung 50 Thle. beträgt; die Lösung soll dann 12 Stunden lang bei 18° stehen bleiben, damit sie gelatinirt, dann wird eine Blechplatte auf die Gallerte gesetzt und so lange beschwert, bis sie einsinkt: je grösser die dazu nöthige Belastung, desto besser soll der Leim sein. Das Verfahren geht davon aus, dass die technische Verwendbarkeit des Leims äquivalent ist seiner Gelatinirfähigkeit, diese Voraussetzung ist aber, wie die gute Klebekraft der flüssigen, überhaupt nicht gelatinirenden Leime beweist, nicht zutreffend.

---

[1]) Gräger, Dingl. Journ. Bd. CXXVI, S. 124. — [2]) Wagner's Jahresber. 1867, S. 672. — [3]) Dingler's Journ. Bd. LXXXXVI, S. 115. — [4]) Neue chemisch-technische Untersuchungen. Berlin 1861, S. 37 bis 42.

Weidenbusch[1]) tränkt Gypsstäbchen mit einer Lösung des zu prüfenden Leims und belastet nach dem Trocknen das Stäbchen, das horizontalliegend, an zwei Punkten unterstützt wird, fortschreitend bis das Stäbchen bricht; je nach dem dazu erforderlichen Gewicht wird auf die Güte des zu prüfenden Leims geschlossen.

Alle genannten, zum Theil complicirte Apparate erfordernde Bestimmungsmethoden haben sich in der Technik nicht einbürgern können, die naheliegendste: den Leim, der ja zum Kleben bestimmt ist, direct auf seine Klebekraft zu prüfen, ist die entschieden zweckmässigste. Eine solche Methode wird in der königl. Artillerie-Werkstatt in Spandau nach folgender Vorschrift angewendet: Drei Gewichtstheile Leim (jedoch nicht unter 250 g) werden mit 6 Gew.-Thln. Wasser versetzt, und so lange im Dampfbade gekocht, bis das Gewicht des gekochten Leims nur noch $^5/_9$ von dem Gewicht der ursprünglichen Mischung beträgt[2]). Mit dem in dieser Weise gekochten Leim wird eine Bruchprobe in nachstehender Art gemacht: Harte, resp. weiche Hölzer von 420 mm Länge und 40 mal 40 mm Querschnitt werden in der Mitte der Länge durchschnitten, so dass zwei Stücke von 210 mm Länge entstehen. Diese werden durch den zu probenden Leim mit den durch den Schnitt entstandenen Hirnflächen wieder zusammengeleimt. Das Durchschneiden eines längeren Stückes Holz hat den Zweck, zwei in Bezug auf Jahresringe und Porenbildung möglichst gleichartige Hölzer, welche ein gleiches Aufsaugen des Leims gestatten, zu gewinnen.

Die auf diese Weise hergestellten Leimfugen werden nach zweiundsiebenzigstündiger Lagerzeit in einem trocknen Raum bei mittlerer Temperatur (14 bis 16° R.) in nachstehend beschriebener Weise zerbrochen: Die eine Hälfte der zusammengeleimten Hölzer erhält 180 mm von der Fuge in der Mitte der Breite ein Loch, durch welches ein an seinem unteren Ende mit einem Haken versehener Bolzen gesteckt wird, der eine Wagschale trägt. Das Versuchsstück wird mittelst Klammern an einen Tisch befestigt, so dass die Fuge 1 cm über den Rand des Tisches vorsteht. Die Belastung beginnt mit 25 kg und wird von Minute zu Minute um 5 kg gesteigert, bis der Bruch eintritt.

Es sind je zwei derartige Fugen aus hartem und weichem Holz der Probe zu unterwerfen, und muss ein brauchbarer Leim mindestens 70 kg als Durchschnittsbelastung für die Fugen ergeben.

Prüfung auf Verunreinigungen. Die gewöhnlich vorkommenden Verunreinigungen sind bei Lederleim Kalk, bei Knochenleim Salzsäure; bei beiden Sorten werden auch oftmals zur Erzielung eines besseren

[1]) Dingler's Journ. Bd. CLII, S. 204.

[2]) Dass volle $^2/_3$ des angewandten Wassers verdampft werden, ist, wie die königl. Direction dem Ref. auf seine Anfrage mittheilte, deshalb vorgeschrieben, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass der zu prüfende Leim auch nach sechs Stunden lang fortgesetztem Erwärmen im Dampfbade, wie es in der Werkstatt häufig vorkommt, noch die verlangte Bindekraft behält.

Aussehens Blei- oder Zinksalze zugesetzt. Diese letzteren bilden in der Regel aber einen so verschwindend kleinen Theil des Leims, dass von ihrer quantitativen Feststellung gewöhnlich abgesehen werden kann. Nur bei dem elfenbeinartig undurchsichtigen sogenannten russischen Leim kann der Bleiweissgehalt bis zu 20 Proc. steigen; es wird dann das Blei in bekannter Weise aus der Lösung eines abgewogenen Theils des zu untersuchenden Leims durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Bleisulfid gefällt und nach dem Filtriren und Auswaschen durch Wägen bestimmt.

Der im Lederleim vorkommende Kalk wird gewöhnlich unberücksichtigt gelassen, da er der Verwendung des Leims keinen Eintrag thut; anders ist es mit der in Knochenleimen häufig vorkommenden Salzsäure. Diese ist schädlich bei Anwendung des Leims zur Buntpapier- und namentlich zur Goldleistenfabrikation, bei welcher ein Gemenge von Schlämmkreide und Leimlösung als Basis für die Vergoldung dient. Enthält der Leim Salzsäure, so findet die letzte Einwirkung derselben auf die Kreide erst nach einiger Zeit, nach Beendigung der Grundirarbeit, statt; es bilden sich durch die ausgetriebene Kohlensäure Bläschen in der Masse, und die Vergoldung gelingt dann nicht tadellos. Die Prüfung des Leims auf Salzsäure wird nur qualitativ ausgeführt, sie findet in einfachster Weise durch Lackmuspapier statt, das man in die Lösung des Leims taucht.

II. Leimgallerte (Fassleim). Diese prüft man namentlich auf ihren Wassergehalt, indem man eine abgewogene Menge derselben unter fortwährendem Umrühren auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken ist; die gefundene Differenz ist gleich Wasser. Ausserdem wird die Gallerte in gleicher Weise wie Tafelleim auf ihre Klebekraft sowie auf Verunreinigungen untersucht.

XVIII.

Metallsalze.

1) Eisensalze.

Eisenvitriol. Die Prüfung desselben erstreckt sich meist nur auf den qualitativen Nachweis von fremden Metallen, besonders Kupfer, Zink und Mangan. Kupfer wird durch die Blaufärbung der durch Salpetersäure oxydirten und mit Ammonhydroxyd übersättigten Lösung erkannt. Zum Nachweise von Zink und Mangan fällt man aus der mittelst Salpetersäure oxydirten Lösung (bei Anwesenheit von Kupfer muss dieses zunächst durch Schwefelwasserstoff entfernt werden) das Eisen durch Natriumcarbonat und -acetat. (Siehe Näheres in dem Capitel „Metalle", S. 194.) Einen Theil des Filtrats übersättigt man mit Kaliumhydroxyd und leitet durch die Lösung Schwefelwasserstoff; ein weisser Niederschlag zeigt Zink an. Zu einem anderen Theile setzt man Bromwasser und erhitzt auf 40 bis 50° C.; ein entstehender brauner Niederschlag rührt her von Mangan. Soll in diesem Vitriol nur der Eisengehalt ermittelt werden, so genügt die maassanalytische Bestimmung desselben mittelst Kaliumpermanganat, welche S. 185 ausführlich erörtert ist.

2) Aluminiumsalze.

Alaun[1]. (Kalium- und Ammonaluminiumsulfat.) **Rohstoff.** Die zur Fabrikation des Alauns vorzugsweise dienenden Stoffe sind 1) Alaunschiefer und Alaunerde. 2) Kalium- beziehungsweise Ammoniumsalze (Alaunfluss).

Alaunschiefer und Alaunerde. Der Werth derselben hängt von dem Gehalte an Schwefelkies resp. an (durch dessen Verwitterung entstandener) Schwefelsäure und an Thonerde ab. Behufs

[1]) Herr Dr. F. Müller (Eisleben) hat gütige Auskunft bereitwilligst ertheilt.

Prüfung des Alaunerzes wird in einem Theile desselben die durch Wasser ausziehbare Menge Schwefelsäure mittelst Bariumchlorids bestimmt, während in einem anderen Theile die Gesammtmenge des Schwefels nach einem der Verfahren ermittelt wird, welche zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten dienen und auf S. 410 ff. des Näheren beschrieben sind. Aus der Differenz zwischen beiden Werthen ist der Gehalt an Schwefelkies (FeS_2) zu berechnen.

Die verwitterten oder gerösteten Erze werden mitunter auf die Menge der in ihnen enthaltenen, durch Wasser ausziehbaren Basen untersucht. Für diesen Zweck kocht man einen gewogenen Theil mehrmals mit Wasser aus, dampft die Lösung auf ein kleines Volumen ein, führt das Eisen durch Kochen mit Salpetersäure in die Oxydverbindung über und trennt alsdann Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia nach den üblichen Methoden, welche auf S. 194 ff. angegeben sind.

Kalium- (seltener) *Ammoniumsalze.* Die Wahl des Präcipitationsmittels hängt von dessen Preis, hauptsächlich aber von der Beschaffenheit der Garlauge ab, ob dieselbe freie Schwefelsäure oder im Wesentlichen nur Aluminiumsulfat oder neben diesem mehr oder weniger fremde Sulfate, z. B. Eisenoxydul- beziehungsweise Eisenoxydsulfat enthält. In Anwendung kommen a) Kalium- und Ammoniumsulfat (selten). Diese Salze werden durch eine Schwefelsäurebestimmung beziehungsweise durch eine Ammoniakbestimmung (S. 460) auf ihre Reinheit untersucht. b) Chlorkalium. Am häufigsten benutzt man das Chlorkalium aus Stassfurter Abraumsalz, welches zwischen 80 bis 95 Proc. KCl enthält und mittelst der Platinchloridmethode nach S. 449 auf seinen Kaliumchloridgehalt zu prüfen ist. In den meisten Fällen begnügt man sich jedoch die „alaunbildende Kraft" dieser Materialien zu ermitteln (s. Betrieb).

Betrieb. Während des Verwitternlassens und des Röstens der Alaunerze findet eine Untersuchung auf chemischem Wege nicht statt. Dieselbe beschränkt sich vielmehr auf Prüfung der verschiedenen Laugen.

Rohlauge. Der Concentrationsgrad (die Stärke oder das specifische Gewicht), welcher bei dieser Lauge meistens zwischen 20 bis 25° Beaumé liegt, wird in Deutschland fast allgemein durch das Beaumé'sche Aräometer ermittelt. Den von demselben angegebenen Graden entsprechen bestimmte specifische Gewichte, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Grade Beaumé	Specifisches Gewicht	Grade Beaumé	Specifisches Gewicht
1	1,0069	26	1,2182
2	1,0139	27	1,2285
3	1,0211	28	1,2390
4	1,0283	29	1,2497
5	1,0356	30	1,2605
6	1,0431	31	1,2716
7	1,0506	32	1,2828
8	1,0582	33	1,2943
9	1,0661	34	1,3059
10	1,0740	35	1,3177
11	1,0820	36	1,3298
12	1,0901	37	1,3421
13	1,0983	38	1,3546
14	1,1067	39	1,3674
15	1,1152	40	1,3804
16	1,1239	41	1,3937
17	1,1326	42	1,4072
18	1,1415	43	1,4210
19	1,1506	44	1,4350
20	1,1598	45	1,4493
21	1,1691	46	1,4640
22	1,1786	47	1,4789
23	1,1883	48	1,4941
24	1,1981	49	1,5097
25	1,2080	50	1,5255

Der in England übliche Twaddle'sche Aräometer, welcher die specifischen Gewichte von 1000 bis 2000 (das specifische Gewicht des Wassers bei 16,2° C. zu 1000 angenommen) umfasst, hat vor dem Beaumé'schen den Vorzug, dass man zu jedem Grad Twaddle 5 Einheiten nur zuzusetzen braucht, um das specifische Gewicht zu erhalten, wie folgende Tabelle veranschaulicht:

Grade Twaddle	Specifisches Gewicht	Grade Twaddle	Specifisches Gewicht
0	1000	110	1550
10	1050	120	1600
20	1100	130	1650
30	1150	140	1700
40	1200	150	1750
50	1250	160	1800
60	1300	170	1850
70	1350	180	1900
80	1400	190	1950
90	1450	200	2000
100	1500		

Eine quantitative Analyse der Rohlauge, welche neben Aluminiumsulfat hauptsächlich Eisenoxyd-, Eisenoxydul-, Magnesium- und Alkalisulfat, sowie wenig Chlorverbindungen und Gyps enthält, wird ihrer Umständlichkeit halber von dem Fabrikanten gewöhnlich nicht vorgenommen; sollte eine solche dennoch verlangt werden, so ist wie weiter unten angegeben zu verfahren. Eine blosse Feststellung des Aluminiumgehaltes ist folgendermaassen zu erreichen: Dem bei Siedhitze durch Ammoniumhydroxyd erhaltenen Niederschlag von Eisen- und Aluminiumhydroxyd wird letzteres durch wiederholtes Auskochen mit reinem Kaliumhydroxyd in Form von löslichem Kaliumaluminat entzogen. Man übersättigt die erhaltene Lösung darauf mit Salzsäure, fällt die Thonerde mit Ammoniumchlorid oder -carbonat wieder aus, wäscht dieselbe anhaltend mit heissem Wasser, trocknet und wägt.

Gaarlauge. Das Verdampfen der Rohlauge auf 35° bis 40° B. wird mittelst der Beaumé'schen Spindel verfolgt. Die Bestimmung des Aluminiumsulfatgehaltes geschieht, um einen Anhalt für den Zusatz des betreffenden Kaliumsalzes zu haben, vermittelst der „Alaunprobe". Diese kann in folgender Weise angestellt werden.

Zu einer in einem graduirten Glascylinder abgemessenen oder abgewogenen Menge Gaarlauge fügt man so lange eine heisse gesättigte Lösung von Kaliumsulfat in kleinen Portionen, als noch Alaunmehl sich abscheidet. Man rührt nach jedem Zusatz den Niederschlag auf und beobachtet, ob noch eine Zunahme desselben erfolgt. Ist dies nicht mehr der Fall, so ist die Probe vollendet. Die Menge des gemessenen oder das Gewicht des abfiltrirten und zwischen Papier sorgfältig getrockneten Alaunmehls giebt einen Maassstab für den Gehalt der Gaarlauge an

Aluminiumsulfat ab. Um zu verhindern, dass bei dieser Probe das schwerlösliche Kaliumsulfat ebenfalls in krystallinischem Zustande niederfalle, ist es vortheilhafter, eine Lösung von Ammoniumsulfat von bestimmtem Gehalt anzuwenden und aus der verbrauchten Menge die des Kaliumsulfats beziehungsweise Chlorids zu berechnen.

[Es ist einleuchtend, dass diese Probe auch zur Bestimmung der alaunbildenden Kraft des Kalium- oder Ammoniumsalzes angewandt werden kann. Zu diesem Zweck setzt man zu der heissen Lösung einer gewogenen Menge desselben einen grossen Ueberschuss (auf 100 g Kaliumsalz 1800 g Gutlauge von 1,25 specif. Gew.) von Gaarlauge. Unter stetem Umrühren lässt man erkalten, entfernt die Mutterlauge von dem abgeschiedenen Alaunmehl, trocknet letzteres zwischen Filtrirpapier und wägt. Aus dem gefundenen Gewicht des Alauns ist die Menge Kaliumsalz zu berechnen, welche man einem bestimmten Volumen der Alaunlauge zufügen muss, um 100 Thle. Alaun zu erhalten.]

Wenngleich diese Proben, welche in den verschiedenen Fabriken mannigfach modificirt sind, nur annähernd richtige Resultate geben, so reichen sie doch für den Betrieb vollkommen aus, zumal da etwaige Differenzen zwischen den Betriebs- und Proberesultaten zum Theil dadurch ausgeglichen werden, dass aus den Mutterlaugen, welche entweder Aluminiumsulfat oder Kalium- beziehungsweise Ammoniumsulfat im Ueberschuss enthalten und welche in Reservoirs zusammengebracht werden, nach dem Versieden noch eine weitere Ausscheidung von Alaun statthat.

Eine vollständige quantitative Analyse der Alaunlauge wird sich so ausführen lassen, dass man in einem Theil derselben die Schwefelsäure mit Bariumchlorid, in einem anderen das Chlor durch Fällung mit Silbernitrat und in einem dritten Theil die Basen Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium und die Alkalien nach den üblichen Methoden bestimmt, wie sie sich in dem Capitel Eisen S. 194 ff. ausführlich angegeben finden.

Mutterlauge. Die Mutterlauge von der ersten sowie die der zweiten Krystallisation wird nach dem Eindampfen durch diese Alaunprobe ebenfalls auf Aluminiumsulfat geprüft. Zeigen die letzten Mutterlaugen einen Gehalt von nur 1 bis 2 Proc. an diesem Salz, so findet kein weiteres Verarbeiten auf Alaun statt. Dagegen werden dieselben, falls sie hinreichend Eisenoxydul oder Eisenoxydsulfat enthalten, welches durch Titration mit Kaliumpermanganat zu bestimmen ist (S. 185), auf Eisenvitriol verarbeitet (Prüfung desselben s. S. 949).

Raffinirter Alaun und Rückstände. Die Gewinnung von raffinirtem Alaun durch Umkrystallisiren des Rohalauns erfordert besondere chemische Untersuchungen nicht; ebensowenig hat eine stete Prüfung der Auslaugerückstände und der Siedeschlämme, welche meistens auf Eisenoxyd (Englisch-Roth, Braunroth, Colcothar etc.) ver-

arbeitet werden, statt. Die Bestimmung des Gesammteisengehaltes dieser Abfallstoffe kann nach Lösung und Reduction zu Eisenoxydulsulfat mittelst Chamäleon leicht ausgeführt werden.

Erzeugniss. *Alaun.* Qualitative Prüfung. Da man in der Krystallform und in dem Aussehen der Producte hinreichende Garantie für dessen Reinheit hat, so beschränkt sich die chemische Untersuchung des Alauns in den meisten Fällen auf eine qualitative Prüfung auf Eisen und auf freie Schwefelsäure.

Schwefelsäure. Diese weist man mittelst Blauholztinctur nach, welche durch vorhandene freie Säure schwachgelb, dagegen durch neutrale Salze (Alaun, Aluminiumsulfat) tief violettroth wird.

Eisen. Weil schon ein Gehalt von $^1/_{1000}$ Eisenoxyd den Alaun für feine Farben, namentlich auf Seide und Baumwolle, untauglich macht, so ist der Handelswerth des Alauns besonders von dem Eisengehalt abhängig, und deshalb eine Prüfung mit Kaliumsulfocyanid oder Ferrocyankalium stets vorzunehmen.

Quantitative Analyse. Man bestimmt in einem Theil die Schwefelsäure mit Bariumchlorid, scheidet aus einem zweiten Theil durch Fällung mit überschüssigem Ammonhydroxyd in Kochhitze Aluminium- nebst Spuren von Eisentrihydroxyd ab, dampft das Filtrat zur Trockne und wägt das nach dem Glühen und dem Verjagen des Ammoniumsulfats zurückbleibende Kaliumsulfat. Die zusammen gewogenen Oxyde des Eisens und des Aluminiums werden in concentrirter Salzsäure gelöst, nochmals mit Ammonhydroxyd gefällt und abfiltrirt; darauf werden die Hydroxyde in Schwefelsäure gelöst, das Eisenoxydsulfat mit Zink zu Eisenoxydulsulfat reducirt und mit Chamäleon titrirt. Subtrahirt man die sich hieraus ergebende Eisenoxydmenge von dem Gesammtgewicht der beiden Oxyde, so hinterbleibt das Gewicht des Aluminiumoxyds.

Den Wassergehalt des Alauns bestimmt man aus der Differenz oder dadurch, dass man eine bestimmte Menge des gepulverten Salzes in einem geräumigen Porcellantiegel mit einer gewogenen Menge geglühten Bleioxyds zersetzt, eine Zeitlang mässig stark glüht und aus dem Gewichtsverlust des wieder gewogenen Tiegels das Wasser berechnet. Durch das Zumischen von Bleioxyd wird die Schwefelsäure, welche der Alaun beim Erhitzen abgiebt, zurückgehalten.

Beim Ammoniakalaun begnügt man sich meistens mit der Bestimmung des Aluminiums; Ammoniak kann nach S. 460 ermittelt werden.

Aluminsulfat. (Concentrirter Alaun) s. a. Alaun (S. 949). Qualitativ prüft man auf Eisen, mittelst Ammonsulfhydrat oder Kaliumsulfocyanid; quantitativ auf Thonerde und auf freie Säure. Der Gehalt an letzterer wird am sichersten ermittelt durch gleichzeitige gewichts-

analytische Bestimmung der Schwefelsäure und der Thonerde, sowie auch eventuell der anderen vorhandenen Basen, besonders des Natriums. Die gesammte Basis wird als an Schwefelsäure gebunden berechnet; der sich dann etwa noch ergebende Ueberschuss an dieser Säure kann nur von freier Schwefelsäure herrühren.

Die meisten der vorgeschlagenen qualitativen Prüfungsmethoden auf freie Säure (u. a. Entfärbung von Ultramarinpapier, Ausscheidung von Schwefel aus Lösungen von Natriumhyposulfit) sind mehr oder weniger unsicher.

3) Kupfersalze.

Kupfervitriol. Derselbe enthält häufig Eisen und Zink, mitunter auch Nickel. Behuf seiner Untersuchung bestimmt man in einem Theile den Wassergehalt durch den Gewichtsverlust, welchen das lufttrockne Salz bei vorsichtigem längeren Erhitzen erleidet; nach dem Auflösen des Rückstandes in Wasser fällt man aus der siedend heissen Lösung die Schwefelsäure mit Bariumchlorid. Aus der Lösung eines anderen Theils des Salzes wird durch Schwefelwasserstoff das Kupfer gefällt und im Filtrat vom Kupfersulfid das Eisen (nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs und Erwärmen mit etwas Kaliumchlorat) durch Natriumcarbonat und -acetat vom Zink und Nickel getrennt. Die letzteren beiden Metalle werden gemeinsam durch Natriumcarbonat aus kochender Lösung gefällt und nach dem Glühen des Niederschlags als Oxyde gewogen. Ist die Menge des Nickels gering, so begnügt man sich mit dem qualitativen Nachweise desselben; bei grösseren Mengen löst man die geglühten Oxyde in Salzsäure und trennt Zink und Nickel nach S. 370. Sind Zink und Nickel nicht vorhanden, so wird das Eisen nach der Oxydation gleich durch Ammonhydroxyd gefällt.

Bei der Fabrikation des Kupfervitriols zu Freiberg (in dieser Form gelangt die ganze dort gewonnene Kupfermenge in den Handel) wird von Zeit zu Zeit der Eisengehalt bestimmt. Aus der Lösung von etwa 20 g Kupfervitriol wird das Kupfer elektrolytisch gefällt (S. 271) und das Eisen in bekannter Weise als Eisenhydroxyd niedergeschlagen und als Eisenoxyd gewogen. In den meisten Fällen begnügt man sich mit der qualitativen Prüfung auf Eisen und Thonerde, und für den Fall, dass der Kupfervitriol sich nicht klar in Wasser lösen sollte, auf Arsen. Zur Nachweisung der beiden ersteren fällt man das Kupfer durch Schwefelwasserstoff aus und prüft das Filtrat mit Ammonhydroxyd. Arsen wird in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch die Marsh'sche Probe ermittelt.

4) Bleisalze.

Bleizucker. (Bleiacetat.) Reiner Bleizucker löst sich klar in Wasser; längere Zeit der Luft ausgesetzte Krystalle geben eine etwas trübe Lösung, welche aber auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäure sofort klar wird. Fällt man aus der Lösung das Blei durch Schwefelwasserstoff, so darf das Filtrat nach dem Eindampfen keinen Rückstand hinterlassen. Ausser dem reinen weissen Bleiacetat kommen im Handel oft Bleizuckersorten vor von gelber oder brauner Farbe, welche von der zur Darstellung benutzten Essigsäure herrührt. Zur Untersuchung derselben hat Fresenius (Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. XIII, S. 30) eine einfache Methode angegeben. Etwa 5 g werden in einem 250 ccm fassenden Messkolben in Wasser gelöst, aus der Bürette wird etwas mehr Schwefelsäure von bekanntem Gehalt zugefügt, als zur Ausfällung des Bleies nothwendig ist. Man füllt nun den Messkolben bis zur Marke mit Wasser und fügt mittelst einer Pipette noch soviel Wasser hinzu, als dem Volumen des ausgeschiedenen Bleisulfats entspricht; man berechnet dasselbe aus dem Gehalte des neutralen Bleiacetats an Blei und dem Volumgewichte des Bleisulfats, was ohne Bedenken geschehen kann, da das Volumen nur ein geringes und nur geringen Schwankungen ausgesetzt ist. Man hat nun die Gesammtmenge der Essigsäure und eine kleine Menge Schwefelsäure in einem genau bekannten Volumen der Flüssigkeit. Sobald das Bleisulfat sich abgesetzt hat, was sehr schnell geschieht, nimmt man aus der klaren Flüssigkeit ein abgemessenes Volumen mit der Pipette heraus und bestimmt in demselben die kleine Menge Schwefelsäure mittelst Bariumchlorid; zieht man dieselbe (auf die ganze Flüssigkeitsmasse berechnet) von der angewandten Schwefelsäuremenge ab, so findet man die zur Ausfällung des Bleies nöthige Menge Schwefelsäure und somit auch den Bleigehalt. In einem anderen, gleichfalls mit der Pipette herausgenommenen Theile der Flüssigkeit bestimmt man durch Titration mit Natronlauge die Gesammtsumme der Essigsäure und Schwefelsäure und erhält, indem man die Menge Natriumhydroxyd in Abzug bringt, welche zur Neutralisation der Schwefelsäure erforderlich ist, den Gehalt an Essigsäure.

5) Silbersalze.

Silbernitrat (Höllenstein). Das reine Salz muss (vor dem Lichte geschützt) eine rein weisse Farbe besitzen und mit Wasser eine vollständig farblose Lösung geben. Die Prüfung auf Verunreinigungen geschieht in derselben Weise, wie unter Silber (Abschnitt Metalle,

S. 323) angegeben ist. Ein Gehalt an Kalium- oder Natriumnitrat giebt sich zu erkennen, wenn man einen Streifen Filtrirpapier mit der Lösung tränkt, darauf trocknet und verglimmt; bei Anwesenheit eines der genannten Salze zeigt die Asche mit etwas Wasser übergossen alkalische Reaction. Die Bestimmung des Silbergehalts geschieht durch Fällung der Lösung durch Salzsäure und Wägen des abfiltrirten, gut gewaschenen Silberchlorids.

6) Goldsalze.

Goldchlorid, Natrium- und Ammongoldchlorid. Man bestimmt den Goldgehalt des Goldchlorids, sowie des Ammoniumdoppelsalzes, falls diese keine anderen Metalle enthalten, einfach in der Weise, dass man dieselben in einem gewogenen Porcellantiegel (nicht Platintiegel) vorsichtig längere Zeit, zuerst schwach bis zur Austreibung des Wassers resp. Ammonchlorids, später stärker glüht; es bleibt reines Gold zurück, welches gewogen wird. Natriumgoldchlorid wird unter Zusatz von etwas Oxalsäure geglüht, wodurch sich metallisches Gold und Natriumchlorid bilden; letzteres wird durch Waschen mit Wasser entfernt und das zurückbleibende Gold nach dem Trocknen geglüht und gewogen. Sind andere Metalle zugegen, so löst man gewogene Mengen des Salzes in Wasser, setzt etwas Salzsäure zu und fällt das Gold durch eine Auflösung von Eisenvitriol, Eisenchlorür oder Oxalsäure. Im Filtrat können die übrigen Metalle bestimmt werden.

Goldhaltige Lösungen. Man verdampft eine abgemessene oder abgewogene Menge der Flüssigkeit zur Trockne, glüht die trockne Masse mit Soda oder Pottasche, wäscht das reducirte Gold mit heissem Wasser aus, löst es in Königswasser und fällt es aus dieser Lösung, nachdem die Salpetersäure durch Abdampfen mit Salzsäure entfernt worden, durch Eisenvitriol (siehe S. 333 ff.).

7) Zinksalze.

Zinkvitriol. Der käufliche Zinkvitriol enthält häufig Kupfer- und Eisenvitriol, während andere Verunreinigungen unbedeutend und für die technische Verwendung ohne Nachtheil sind. Der Wassergehalt wird durch den Gewichtsverlust ermittelt, den eine gewogene Menge des Salzes bei schwachem Glühen erleidet; den Gehalt an Schwefelsäure erfährt man durch Ausfällung derselben mittelst Bariumchlorid aus der heissen Lösung und Wägen des erhaltenen Bariumsulfats. Einen anderen Theil löst man in Wasser, säuert die Lösung durch etwas Salzsäure an und fällt zunächst das Kupfer durch Schwefelwasserstoff (S. 289 und 352).

Das Filtrat wird zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs eingedampft und zur Ueberführung des Eisenchlorürs in das Chlorid mit etwas Salpetersäure zum Kochen erhitzt, worauf Eisen und Zink (nach S. 352) getrennt und bestimmt werden.

Chlorzink. Die Lösung desselben darf keine freie Säure enthalten; man prüft hierauf durch blaues, mit Ultramarin gefärbtes Papier (nicht durch Lackmuspapier), welches bei Anwesenheit freier Säure entfärbt wird. Verunreinigungen durch Eisen- und andere Verbindungen kommen, falls dieselben nicht zu bedeutend sind, für die Verwendung nicht in Betracht. Der Concentrationsgrad der Lösung wird mittelst Aräometer festgestellt.

8) Chromsalze.

Chromsaures Kalium. Rohstoff. *Chromeisenstein.* Die wesentlichen Bestandtheile desselben sind Chromoxyd und Eisenoxyd, während sich Kieselsäure, Thonerde und Magnesia fast stets als secundäre Begleiter finden. Der Werth des Chromeisensteins ist von seinem Chromgehalt abhängig, welcher nur auf gewichtsanalytischem Wege zu ermitteln ist. In Folge der Widerstandsfähigkeit, welche das Mineral gegen alle Reagentien auf trocknem und nassem Wege zeigt, fehlt es bisher trotz zahlreicher in dieser Beziehung gemachten Vorschläge an einer guten Aufschliessungsmethode. Die besten Resultate werden nach folgendem Verfahren erzielt.

1) Methode von Genth. Eine gewogene Menge des fein gepulverten und geschlämmten Erzes wird mit 12 Theilen Monokaliumsulfat ($KHSO_4$) in einem geräumigen Platintiegel bei einer die Schmelzhitze des Kaliumsalzes kaum übersteigenden Temperatur während etwa 15 Minuten geschmolzen und dann noch etwa 15 bis 20 Minuten bis zum Glühen des unteren Theils des Tiegels erhitzt. Durch das Schmelzen mit dem erwähnten Kaliumsalz wird der Chromeisenstein aufgeschlossen; würde man aber jetzt die Masse mit Wasser behandeln, so bliebe ein selbst in Säuren schwer lösliches Kaliumchromsulfat zurück. Die aufgeschlossene Masse wird daher durch weiteres Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat oxydirt. Man fügt zunächst 6 Thle. Natriumcarbonat hinzu, erhält etwa eine Stunde lang in gelinder Rothgluth, fügt dann noch 6 Thle. Kaliumnitrat hinzu und erhitzt 15 Minuten lang zum Hellrothglühen. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit Wasser; es lösen sich Kaliumchromat nebst geringen Mengen Kieselsäure und Thonerde, während Eisenoxyd, Manganoxydoxydul und Magnesia ungelöst zurückbleiben. Kleine Mengen von eisensaurem oder mangansaurem Kalium, welche in Lösung gegangen sein können, werden durch Erhitzen mit wenig Alkohol zersetzt. Die unlöslichen Oxyde werden ab-

filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und wenn es sich um eine vollständige Analyse des Chromeisensteins handelt, nach den gewöhnlichen analytischen Methoden getrennt und bestimmt. In die, sämmtliches Chrom enthaltende Lösung leitet man Kohlendioxyd, wodurch die Thonerde fast vollständig ausgefällt wird; man filtrirt dieselbe ab und dampft das Filtrat, nach Hinzufügung von Salmiak, auf dem Wasserbade zur vollständigen Trockne ein. Beim Behandeln der trocknen Masse mit Wasser bleibt Kieselsäure zurück, während Kaliumchromat in Lösung geht. Sollte sich beim Abdampfen der Lösung etwas chromsaures Chromoxyd ausgeschieden haben, so löst man dasselbe in Salzsäure und fügt die Lösung der des Chromats hinzu. Man reducirt alsdann die Chromsäure durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol zu Chromchlorid, setzt Ammoniumhydroxyd hinzu, erhitzt längere Zeit, am besten in einem Platingefäss, bis die Lösung, welche anfangs röthlich erscheint, vollständig entfärbt ist, filtrirt das Chromhydroxyd ab, wäscht mit kochendem Wasser aus und wägt das Chromoxyd, nachdem dasselbe durch anfangs gelindes, später stärkeres Glühen im Platintiegel von seinem Wassergehalt befreit worden ist. Die Abscheidung des Chromhydroxyds durch Ammonhydroxyd wird befördert, wenn man demselben eine kleine Menge Ammonhydrosulfid zufügt.

2) Methode von A. Mitscherlich. Man erhitzt das feine, geschlämmte Pulver mit einer Mischung von 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr von böhmischem Glas mehrere Stunden auf etwa 250°. Der Chromeisenstein löst sich bis auf Spuren von Kieselsäure zu einer intensiv grüngefärbten Flüssigkeit auf. Nach dem Erkalten und Oeffnen der Röhre spült man die Flüssigkeit in ein Becherglas, übersättigt mit Kaliumhydroxyd und leitet in der Kälte Chlor ein (oder setzt Brom zu), wodurch das Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt wird. Man erwärmt, bis das überschüssige Chlor verjagt ist, filtrirt von dem ausgeschiedenen thonerdehaltigen Eisen- und Manganhydroxyd ab, wäscht letzteres mit heissem Wasser aus und digerirt die alkalische, das Chrom als Chromsäure enthaltende Lösung längere Zeit zur Fällung der Thonerde mit Ammoncarbonat oder -chlorid. Das Filtrat kocht man in einer Platinschale noch einige Zeit, wodurch sich noch eine kleine Menge Thonerde resp. Kieselsäure abscheidet, welche abfiltrirt wird. Die Lösung des Kaliumchromats wird wie in 1) behandelt.

Aus der umfangreichen Literatur über die Analyse von Chromeisensteinen mögen noch folgende Arbeiten namhaft gemacht werden: Souchay, Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie IV, 63; Blodget Britton, ibid. IX, S. 487; R. Kayser, ibid. XV, 187; W. Dittmar, ibid. XVIII, 126; Clouet, Compt. rend. LXVII, 762; Péligot, ibid. LXVII, 871. Christomanos, Ber. der deutschen chem. Ges. X, 343; s. Kern, ibid. X, 413.

Erzeugniss. *Kaliumchromate.* Man löst eine gewogene Menge in Wasser, reducirt durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol die Chromsäure zu Chromchlorid, fällt letzteres durch Ammonhydroxyd, filtrirt das Chromhydroxyd ab, wäscht es gut und verwandelt es nach dem Trocknen durch Glühen in Chromoxyd. Das Filtrat dampft man in einer Platinschale, zuletzt in einem gewogenen Platintiegel zur Trockne und erhitzt den Rückstand bei aufgelegtem Deckel bis zum schwachen Rothglühen des Bodens um die Ammonsalze zu verjagen. Das zurückbleibende Kaliumchlorid wird als solches gewogen. Enthält das Kaliumchromat (besonders ist hierauf bei dem neutralen gelben Chromat, welches häufig mit bedeutenden Mengen Kaliumsulfat vermischt ist, zu achten) Schwefelsäure, so muss das Kalium als Sulfat gewogen werden. Man befeuchtet die trockne Masse im Platintiegel nach dem Verjagen der Ammonsalze mit Schwefelsäure, erhitzt bis zur Verjagung der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure und glüht. Die letzten Spuren der Schwefelsäure werden dadurch entfernt, dass man nach dem Erkalten des Tiegels eine kleine Menge Ammoncarbonat in denselben bringt und wiederum zum Glühen erhitzt. Dieses Erhitzen mit Ammoncarbonat wird mehrmals wiederholt, bis zwei Wägungen dasselbe Gewicht ergeben.

Soll die Menge der Schwefelsäure bestimmt werden, so löst man eine besondere Menge des Salzes in Wasser, fällt durch Bariumchlorid Bariumsulfat und Bariumchromat gemeinschaftlich und reducirt alsdann durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol. Das Bariumchromat geht hierbei unter Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd in Lösung. Das zurückbleibende Bariumsulfat wird, nachdem sehr gut ausgewaschen ist, gewogen. Man darf nicht vor der Fällung mit Bariumchlorid die Chromsäure reduciren, da sich sonst Aethylschwefelsäure bildet, welche durch Bariumchlorid nicht gefällt wird.

Der Gehalt an Chrom im Kaliumchromat lässt sich auch genau und leicht maassanalytisch bestimmen und zwar nach zwei Methoden:

1. Methode mittelst Chamäleon. Zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Salzes setzt man eine überschüssige gewogene Menge von Mohr'schem Salz (Eisenammonsulfat) oder von reinem Eisen; letzteres wird im Kohlensäurestrom aufgelöst. Das Eisenoxydul wird durch die Chromsäure nach der Gleichung $2\,CrO_3 + 6\,FeO = Cr_2O_3 + 3\,Fe_2O_3$ zu Eisenoxyd oxydirt. Man verdünnt die Lösung stark mit ausgekochtem Wasser und bestimmt mittelst Chamäleon diejenige Menge Eisenoxydul, welche durch die Chromsäure nicht oxydirt wurde, also überschüssig zugesetzt worden war.

2. Jodprobe. Man erhitzt eine gewogene Menge des Salzes (0,1 bis 0,2 g) in einem kleinen Kölbchen mit concentrirter Salzsäure längere Zeit zum Kochen und leitet das sich entwickelnde Chlor ($2\,CrO_3 + 12\,HCl = Cr_2Cl_6 + 6\,H_2O + 6\,Cl$) in eine Vorlage, in welcher sich eine Lösung von Jodkalium (auf je 0,1 g Substanz circa 2 g) befindet. Das

der Chlormenge entsprechende frei gewordene Jod wird hierauf durch eine titrirte Lösung von Natriumhyposulfit und Zurücktitriren mit Jodlösung von bekanntem Gehalt bestimmt. Zur Entwickelung des Chlors wendet man denselben Apparat an, der zur Untersuchung des Braunsteins nach dieser Methode dient (S. 502).

Bleichromate (Chromgelb, Chromroth, Chromorange, Mischfarben) s. S. 973.

9) Zinnverbindungen.

Phosphorzinn. Aus der Lösung in Königswasser wird zunächst durch Schwefelwasserstoff Zinnsulfid und aus dem Filtrat nach Uebersättigung mit Ammonhydroxyd durch Magnesiamischung die Phosphorsäure als Ammon-Magnesiumphosphat gefällt.

Zinnchlorür (Zinnsalz). Nur frisch dargestelltes Zinnchlorür ist klar in Wasser löslich; eine etwaige Trübung verschwindet auf Zusatz von Salzsäure. Reines Zinnchlorür giebt bei Behandlung mit überschüssigem gelbem Ammonsulfid (in welchem man noch etwas Schwefel auflöst) eine vollkommen klare Lösung; Blei, Eisen, Kupfer, Zink (Zinksulfat findet sich mitunter dem Zinnchlorür beigemischt) bleiben als Schwefelmetalle zurück und können in bekannter Weise nachgewiesen werden.

Kommt bei der Werthbestimmung des Zinnchlorürs lediglich das in demselben enthaltene, nicht oxydirte Zinnchlorür in Betracht, so ist der einfachste Weg — die Abwesenheit des Eisens vorausgesetzt — die maassanalytische Bestimmung (S. 385). Soll der ganze Zinngehalt bestimmt werden oder ist das Zinnchlorür eisenhaltig, so fällt man das Zinn aus der Lösung durch Zinkblech, löst dasselbe wieder in Salzsäure (am besten im Kohlensäurestrom) und bestimmt es alsdann maassanalytisch. Auch die gewichtsanalytische Bestimmung des Zinns bietet keine Schwierigkeiten; man fällt das Zinn durch Schwefelwasserstoff und verwandelt das gefällte Zinnsulfid durch Oxydation mit Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne und Glühen des Rückstandes in Zinndioxyd.

Ammonzinnchlorid. Dasselbe wird wie das vorige Salz geprüft. Die Bestimmung des Zinngehalts ist wegen des wechselnden Gehaltes an Ammonchlorid besonders wichtig. — Ueber eine andere zweckmässige Bestimmung des Zinngehalts durch Fällung der Zinnsäure mittelst einer concentrirten Lösung von Natriumsulfat s. Löwenthal, Journ. f. prakt. Chem. LVI, 366, oder Fresenius, Anl. z. quantit. chem. Analyse, 6. Aufl., S. 362.

Natriumstannat (Zinnsaures Natrium). Auch hier erfolgt die Untersuchung in derselben Weise. Zur Ausscheidung des Zinns durch Zink oder durch Schwefelwasserstoff wird die Lösung durch Salzsäure sauer gemacht. Das Natriumstannat kann ausserdem noch Natriumarseniat und -wolframiat enthalten. Arsen wird am besten durch die Marsh'sche Probe, Wolfram durch Uebersättigung mit Salzsäure und Hineinstellen eines Zinkbleches in die Lösung (welche sich bei Anwesenheit von Wolfram blau färbt) nachgewiesen.

XIX.

Farbstoffe und zugehörige Industrieen.

A. Der Natur unmittelbar entstammende kohlenstoffhaltige Farbstoffe.

α. Aus dem Pflanzenreiche.

Rothe Farbstoffe.

Krapp. Uebersicht. Der Krapp stellt ein gelbbraunes oder bräunlichrothes Pulver dar; die unzerkleinerten Wurzeln (Alizari) werden nur selten in den Handel gebracht. Dem Krapp sind oft unorganische und organische Substanzen als Verfälschung zugesetzt; so werden ihm Sand, Thon Ziegelmehl, Ocker, ferner gewisse Farbhölzer (Rothholz, Blauholz, Gelbholz, Sandelholz u. s. w.), gerbstoffhaltige Materialien (Schmack u. s. w.), Sägespähne, Kleie, gebrauchter Krapp u. s. w. beigemischt. Dem directen Nachweis solcher Zusätze ist in den meisten Fällen eine Bestimmung des Färbevermögens der betreffenden Farbdroguen vorzuziehen; jedenfalls muss eine solche stets mit der qualitativen Untersuchung in Verbindung gebracht werden. Da aber diese Bestimmungsmethode in den meisten Fällen nur sehr ungenügende Resultate giebt und da ferner die Ausführung zum Theil eine ziemlich schwierige und zeitraubende Arbeit ist, so sucht sich der Praktiker am ehesten durch Probefärben über die Qualität seines Farbmaterials Aufschluss zu verschaffen.

Verfälschungen. Die mineralischen Beimengungen sind oft durch blosses Aufschlämmen zu entdecken, eine Aschengehaltsbestimmung kann ebenfalls Aufschluss geben; guter Krapp hinterlässt nicht mehr als 6 bis 9 Proc. Asche. — Von den organischen Beimischungen können einzelne durch das Mikroskop erkannt werden, andere sind durch folgendes Verfahren nachzuweisen. Man präparirt ein Stück Papier mit einer Zinnchloridlösung von 2° Bé., ein anderes mit einer Lösung von Eisenchlorür (etwa 2° Bé.). Hierauf bestreut man die noch feuchten

Papierstücke mit dem zu prüfenden Krapppulver und beobachtet nach Verlauf von etwa 20 Minuten die auf den Papierstreifen erzeugten Flecke. Auf dem mit Zinnchlorid präparirten Papiere färbt Krapp gelblich, Rothholz carmoisin, Blauholz violett, Gelbholz gelb. Das mit Eisenchlorür behandelte Papier erhält durch gerbsäurehaltige Materialien blauschwarze Flecke.

Wassergehalt. Dieser wird ermittelt, indem man etwa 10 g einer gut gewählten Durchschnittsprobe im Luftbad bei 100° bis zu constantem Gewichte trocknet.

Färbevermögen. Dies kann in folgender Weise ausgeführt werden: a. Man sucht die Farbstoffe möglichst von den übrigen Substanzen zu befreien und dann direct zur Wägung zu bringen; b. man bringt die Farbstoffe in Lösung und vergleicht die Stärke der Farbe derselben mit einer Normallösung (colorimetrische Proben); c. man bereitet die Thonerdelacke und bestimmt aus ihrem Gewichte den Farbstoffgehalt.

Probefärben. Damit das Probefärben möglichst gute Resultate liefert, hat man sich bei der Ausführung thunlichst an diejenigen Verhältnisse zu halten, welche bei der betreffenden Farbdrogue in ihrer Verwendung im Grossen zu berücksichtigen sind, also stets den Färbeprocess, wie er im Grossen ausgeführt wird, nachzuahmen. Auch die dem eigentlichen Färben vorangehenden Operationen (Beizen, Reinigen) müssen sich der Praxis möglichst anschmiegen. Wie solche Proben ausgeführt werden, sei nachstehend in einigen Beispielen erläutert. Man benutzt Garne oder Zeuge, welche mit Thonerdebeize, oder mit Oel- und Thonerdebeize präparirt, oder mit verschiedenen Beizen bedruckt sind und wendet stets Garnbündel oder Zeugstücke von demselben Gewichte an. Bei Benutzung von Zeugen kann es auch genügen, gleich grosse Stücke von z. B. 8 cm Breite und 20 cm Länge herzustellen. Die Ausführung der Probe kann in verschiedener Weise geschehen. 1) Man stellt sich eine Musterscala (Normalproben) her. Zu dem Ende werden z. B. 10 Färbebäder verwendet, welche 1, 2, 3 bis 10 g Krapp (vorzüglicher Sorte) enthalten. In jedem dieser Bäder wird ein Garnbündel oder Zeugstück ausgefärbt (s. unten). Von dem zu prüfenden Krapp wägt man hierauf z. B. 5 g ab und verfährt im Weiteren genau wie bei Bereitung der Musterscala. Durch Vergleichung des erhaltenen Färbemusters mit den Normalproben ergiebt sich das Färbevermögen der bezüglichen Farbdrogue. — 2) Von der Farbdrogue wird zur Herstellung eines Färbebades eine bestimmte Menge abgewogen. Die Flotte wird hierauf erschöpft, indem man Garnstreifen oder Zeugstücke (stets von demselben Gewicht oder derselben Grösse) nach einander so lange in das Färbebad einführt, bis ein letztes nicht mehr merklich gefärbt wird. Die Zahl der hierzu erforderlichen Probestücke, die mit der Musterscala verglichen werden, giebt den Werth der Drogue an. — 3) Meistens etwas einfacher untersucht der Färber seine Drogue. Er wägt 0,5 bis 1 g des zu prüfenden Krappes und eben-

soviel von einer erprobten Sorte ab, stellt zwei Färbeflotten her, färbt diese unter genau denselben Bedingungen aus und vergleicht die beiden erhaltenen Farbemuster.

Zur Ausführung des Probefärbens benutzt man zweckmässig einen Kupfer- oder Eisenblechkessel, der mit Dampf geheizt werden kann. Der Kessel wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt und ist mit einem Deckel versehen, welcher eine Anzahl runde Oeffnungen hat. Diese dienen zum Einsetzen der Färbegefässe (Kupfercylinder oder gewöhnliche Bechergläser von etwa $^1/_2$ l Inhalt). In die Färbegefässe wird der abgewogene Krapp mit je 500 ccm destillirtem Wasser und dem betreffenden Zeugstück gebracht, hierauf erhitzt man etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden auf 70° und schliesslich noch kurze Zeit zum Kochen. Alsdann werden die Proben gewaschen, getrocknet und in einem Seifenbade von etwa 3 g Seife, $1^1/_2$ g Soda, 1 l Wasser kurze Zeit gekocht und dann gewaschen. Nachher bringt man sie in ein Bad von 3 g Seife, 0,5 g Zinnchlorür, 1 l Wasser, erwärmt $^1/_4$ Stunde und trocknet nach erfolgtem Waschen. Durch diese Operationen würden gewisse andere rothe Farbstoffe, die dem Krapp fälschlicherweise beigemischt sein könnten (z. B. der Farbstoff des Rothholzes), zerstört.

Verhalten des Farbstoffes auf der Faser. Die mit Krapp erzeugten Farben zeichnen sich durch einen hohen Grad von Aechtheit aus; sie werden durch Reagentien weniger angegriffen als die übrigen rothen Farben. Beim Seifen wird die Farbe lebhafter. Durch alkalische Flüssigkeiten (Sodalösung, Ammoniak) wird kaum eine Aenderung hervorgerufen; charakteristisch ist das Verhalten gegen eine Lösung von Aluminiumsulfat. Wird ein mit Krapp gefärbtes Zeugstück mit derselben gekocht, so wird der Farbstoff abgezogen und die erhaltene Lösung zeigt gelbgrüne Fluorescenz. Künstliches Alizarin, Flavopurpurin und Anthrapurpurin geben keine fluorescirenden Lösungen. Künstliches Purpurin hingegen ruft mit Aluminiumsulfatlösungen ähnliche Erscheinungen wie Krapp hervor.

Krapppräparate, z. B. Garancine, werden ähnlich wie der Krapp untersucht.

Rothholz. Das Rothholz kommt in derben Stücken, geraspelt oder in Pulverform in den Handel, und wird durch Probefärben geprüft. Dasselbe wird, wie S. 968 beschrieben, vorgenommen, nur giebt man nachträglich keine Seifen- und Zinnsalzbäder.

Rothholzextract. Derselbe kommt als feste Masse oder meistens in Form einer dickflüssigen Brühe von 20° B. in den Handel und wird, wie das Rothholz, durch Probefärben oder durch Vornahme von Druckproben untersucht.

Die flüssigen Extractsorten werden mit dem Aräometer auf ihr specifisches Gewicht geprüft.

Verhalten des Farbstoffs auf der Faser. Behandelt man mit Rothholz gefärbte Stoffe mit Seifenlösung, so wird viel Farbstoff abgezogen und die Lösung nimmt eine bläulichrothe Färbung an. Durch Einlegen der Stoffe in Sodalösung oder in Ammoniak wird auch Farbstoff ausgezogen. Aluminiumsulfatlösung zieht die Farbe ebenfalls ab; die erhaltene Lösung wird durch Schwefligsäure gebleicht. Kochende Essigsäure, eine Lösung von gleichen Theilen Zinnchlorür, Salzsäure und Wasser zieht den Farbstoff mit gelber Farbe ab. Beim Befeuchten mit Citronensaft wird der Stoff gelbroth.

Santelholz. Das Santelholz (Holz von Pterocarpus santalinus) findet sich im Handel in Form von grossen Blöcken, die innen blutroth, äusserlich braunroth gefärbt erscheinen und wird durch Probefärben (s. S. 968) geprüft.

Verhalten auf der Faser. Von der Faser zieht Aluminiumsulfat Farbstoff ab und diese Lösung wird durch schweflige Säure gebleicht. Essigsäure oder Weingeist ziehen den Farbstoff mit gelbrother Farbe ab.

Safflor. Die Blüthen der Färberdistel (Carthamus tinctorius) und **Safflorcarmin** werden durch Probefärben geprüft. Zur Herstellung der Färbeflotte versetzt man eine abgewogene Menge der zu prüfenden Drogue mit einer Lösung von Natrium- oder Kaliumcarbonat. Die erhaltene Farbstofflösung wird mit einer Säure (Weinsteinsäure, Schwefelsäure, Citronensäure, Essigsäure) neutralisirt und kann hierauf zum Färben benutzt werden. Baumwolle und Seide werden direct ohne vorhergehendes Beizen gefärbt.

Verhalten auf der Faser. Durch Kochen mit Seifenlösung ($^1/_2$ Proc. Gehalt) wird die Faser entfärbt. Weingeist zieht den Farbstoff ab, ebenso eine wässerige Lösung von Ammoniak; aus der ammoniakalischen Lösung nimmt Wolle keinen Farbstoff auf.

Blaue Farbstoffe.

Indigo. Der Handelsindigo stellt meistens cubische Stücke von tiefblauer bis purpurvioletter Farbe dar. Die Stücke sind leicht zerreiblich, geruch- und geschmacklos, zeigen matten, erdigen Bruch und liefern beim Reiben mit einem harten Körper einen kupferrothen Strich. Der Wassergehalt wird in bekannter Weise, mineralische Beimengungen, Eisenoxyd, Thon, Sand u. s. f. werden in der Asche bestimmt.

Farbstoffbestimmung. Diese kann nach vier verschiedenen Methoden ausgeführt werden: 1) durch Wägung, 2) durch Probefärben, 3) durch colorimetrische Proben, 4) durch Titration.

1) *Wägung.* Man wägt eine Probe der zu prüfenden Drogue ab und stellt eine Küpe dar. Von der gemessenen Flüssigkeitsmenge wird, nachdem sich die unlöslichen Bestandtheile abgesetzt haben, ein be-

stimmtes Volumen in einem flachen Gefässe der oxydirenden Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs ausgesetzt, das abgeschiedene Indigblau wird auf ein Filter gebracht, mit verdünnter Salzsäure und nachher mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen.

2) *Probefärben.* Ein Theil der fein gemahlenen Probe wird in etwa dem 50fachen Gewichte rauchender Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst. Die erhaltene Lösung wird mit etwa dem zehnfachen Gewichte Wasser verdünnt und kann nun zum Färben benutzt werden. Ein abgemessener Theil der Lösung wird zur Färbeflotte gesetzt und diese mit Wolle ausgezogen.

3) *Colorimetrische Proben.* Eine gewogene Menge des Indigos wird in reiner oder rauchender Schwefelsäure aufgelöst, mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen verdünnt, die Lösung wird mit einer Normallösung verglichen.

4) *Bestimmung durch Titration.* Die zahlreichen vorgeschlagenen Methoden gründen sich auf Zerstörbarkeit des Indigos durch oxydirende Substanzen. Der Indigo wird in Schwefelsäure gelöst und mit einem Oxydationsmittel (Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat, Kaliumbichromat u. s. w.) bis zur gänzlichen Zerstörung versetzt. Bestimmt man nun die Menge einer erprobten Indigosorte oder reinen Indigotins, welche unter den gleichen Verhältnissen durch dieselbe Menge des angewandten Oxydationsmittels entfärbt wird, so kann man dadurch einen Schluss auf die Qualität der untersuchten Probe ziehen.

Verhalten auf der Faser. Von der Faser wird der Farbstoff durch Chloroform abgezogen. Verdünnte Salze und Natriumhydroxyd verändern ihn nicht, von Chlorkalk dagegen wird er allmälig zerstört.

Indigocarmin wird durch Probefärben geprüft. Ferner ist eine Trockengehalts- und Aschenbestimmung zu empfehlen.

Verhalten auf der Faser. Von dieser wird der Farbstoff durch Natriumhydroxyd oder Ammoniak mit blauer Farbe abgezogen; Zinnchlorürlösung oder Chlorkalklösung bleichen ihn.

Blauholz. Das Holz des Blauholzbaumes (Haematoxylon Campechianum) kommt in grossen Stücken, geraspelt oder gepulvert in den Handel und wird durch Probefärben geprüft.

Verhalten auf der Faser. Von dieser lässt sich der Farbstoff durch verdünnte Salzsäure mit rother Farbe abziehen, die entstehende rothe Lösung wird durch schweflige Säure gebleicht. Durch Chlorkalklösung wird der Farbstoff zerstört.

Blauholzextract kommt als dickflüssige Lösung von etwa 20° Bé. oder in Stücken im Handel vor. Die Prüfung geschieht durch Probe-

färben oder Druckproben. Das specifische Gewicht der dünnflüssigen Extracte wird wie beim Rothholzextract (S. 965) bestimmt.

Orseille, Persio. Rohstoff. Man ermittelt den Gehalt des Rohstoffes (gewisser Flechten, namentlich Rocella und Lecanora) an farbstofffliefernder Substanz (Flechtensäuren resp. Orcin) in verschiedener Weise. 1) 100 g einer Durchschnittsprobe werden etwa 10 Minuten lang mit kalter Kalkmilch macerirt. Dann filtrirt man, giesst den Rückstand aus und wiederholt dieselbe Behandlung. Durch Uebersättigen der Filtrate mit Salzsäure fallen die Flechtensäuren aus. Man sammelt den Niederschlag auf einem seidenen Filter, wäscht, trocknet und wägt. 2) Eine abgewogene Menge der Flechten wird mehrere Male mit verdünnter Natronlauge oder mit Kalkmilch je einige Minuten macerirt, die erhaltenen Lösungen werden gemischt und filtrirt und mit Chlorkalk- oder Natriumhypochloritlösung titrirt. Man setzt aus einer Bürette zum alkalischen Flechtenauszuge nach und nach und unter jedesmaligem gutem Umrühren soviel Titrirflüssigkeit, als noch blutrothe Färbung, welche aber schnell wieder verschwindet, auftritt. Die Anzahl Cubikcentimeter, welche jeweils verbraucht werden, giebt den Werth der Flechte an.

Erzeugniss. Um Zusätze von Blauholz- und Rothholzextract nachzuweisen, versetzt man die verdünnte Orseillelösung mit Essigsäure nnd Zinnchlorürlösung und erhitzt zum Kochen. War die Orseillelösung rein, so findet beinahe vollständige Entfärbung statt; war Rothholzextract zugesetzt, so bleibt die Lösung roth; ist Blauholzextract anwesend, so erhält man eine blaugraue Lösung.

Zum Probefärben stellt man sich aus einer abgewogenen Menge der Drogue ein Färbebad her (z. B. 1 g in $^1/_2$ l Wasser) und erwärmt in demselben ein gewogenes oder gemessenes Wollstück etwa $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden. Nach dem Waschen und Trocknen vergleicht man die Probe mit einer aus einer guten Orseillesorte hergestellten Musterprobe.

Verhalten auf der Faser. Auf dieser wird die Farbe durch Salzsäure heller, gelbroth gefärbt, durch eine Mischung von gleichen Theilen Zinnsalz, Salzsäure und Wasser gebleicht und durch Ammoniak ins Blauviolette gezogen.

Gelbe Farbstoffe.

Gelbholz (Holz von Morus tinctoria) kommt in grossen Stücken oder geraspelt in den Handel und wird durch Probefärben geprüft.

Gelbholzextract stellt feste Stücke oder einen dicken Syrup (von etwa 20° Bé.) dar. Prüfung siehe bei Rothholzextract S. 965.

Verhalten auf der Faser. Von dieser wird der Farbstoff durch eine Lösung von Aluminiumsulfat abgezogen; die Lösung zeigt blaugrüne Fluorescenz, die selbst bei starker Verdünnung sichtbar bleibt.

Quercitron und Flavin (Rinden von der Färbereiche, Quercus tinctoria) stellen gelbe bis bräunlichgelbe Pulver dar und werden durch Färbeversuche geprüft. — Gewisse mineralische Beimengungen (Thon, Sand u. s. w.) sind durch eine Aschengehaltsbestimmung zu finden; ein zu hoher Feuchtigkeitsgehalt wird durch Ermittelung der Trockensubstanz entdeckt.

Verhalten auf der Faser. Auf dieser zeigt der Farbstoff im Allgemeinen die Reactionen des Gelbholzes. Er wird durch Aluminiumsulfatlösung abgezogen und die entstehende Lösung fluorescirt nicht.

Quercitronextract wird meistens als dickflüssige Brühe von 20° Bé. oder in festen Stücken in den Handel gebracht. Die Prüfung ist wie bei Rothholzextract (Seite 965).

Kreuzbeeren (die Früchte mehrerer Rhamnusarten) sind durch Probefärben zu prüfen.

Verhalten auf der Faser. Giebt ähnliche Reactionen, wie der Farbstoff der Quercitronrinde.

Kreuzbeerenextract stellt eine braungelbe Flüssigkeit von etwa 20° Bé. dar. Prüfung siehe Rothholzextract (Seite 965).

Fisetholz (das Holz vom Perrückenbaum, Rhus cotinus) wird durch Probefärben geprüft.

Verhalten auf der Faser. Der Farbstoff verhält sich ähnlich den mit Quercitronrinde erzeugten Farben. Charakteristisch ist, dass Natriumhydroxyd und rauchende Salzsäure beide eine orangerothe Färbung erzeugen.

Curcuma (die Wurzel von Curcuma longa und Curcuma rotunda) wird durch Färbeversuche geprüft.

Verhalten auf der Faser. Der Farbstoff wird durch Weingeist abgezogen; durch Einlegen in Ammoniak entsteht eine braunrothe Färbung; kocht man den Stoff mit einer $^1/_2$procentigen Seifenlösung, so findet Bräunung statt; durch Säuren wird die Farbe wieder ins Gelbe gezogen.

Wau (Gelbkraut, Reseda luteola) ist durch Probefärben zu untersuchen.

Verhalten auf der Faser. Der Farbstoff verhält sich gegen Reagentien ähnlich wie die Quercitronfarben.

Orlean (das Mark der Früchte des Orleanbaumes, Bixa orellana) kommt als bräunlichrother Teig oder in Form von festen, viereckigen oder runden Kuchen in den Handel. — Bringt man etwas von solchem Teig mit englischer Schwefelsäure in Berührung, so entsteht eine indigblaue Farbe, unreiner oder verdorbener Orlean dagegen giebt eine mehr grünliche oder schwarze Färbung. Er wird ausserdem durch Färbeversuche geprüft.

Verhalten auf der Faser. Der Farbstoff wird durch Ammoniak wenig verändert. Seifenlösung färbt etwas dunkler; verdünnte Salpetersäure bewirkt allmälig Bleichung.

β. Dem Thierreich entstammende Farbstoffe.

Cochenille (die getödteten und getrockneten Körper der Weibchen der Nopalschildlaus, Coccus cacti) wird qualitativ und quantitativ untersucht. — Sie kann möglicherweise mit Schwerspath, Bleiweiss, Bleikörnchen, Talk, Orseille, Rothholz, Insecten, welche bereits vom Farbstoffe befreit wurden u. s. w., verfälscht sein.

Mineralische Beimischungen lassen sich meistens durch blosses Aufschlämmen erkennen; eine Aschenbestimmung wird in gewissen Fällen ebenfalls Aufschluss verschaffen können. Bleiweiss (geringere rothe Sorten erhalten dadurch ein graues Ansehen) wird an der durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff eintretenden Schwärzung erkannt.

Farbstoffbestimmung. Diese geschieht durch Probefärben. Andere Methoden, namentlich solche, welche sich auf Zerstörung des Cochenillefarbstoffes durch oxydirende Substanzen gründen, sind u. A. von Penny (Oxydation durch Ferricyankalium in alkalischer Lösung), von Löwenthal (Oxydation mit Kaliumpermanganat) vorgeschlagen worden.

Verhalten auf der Faser. Von dieser wird der Farbstoff durch Aluminiumsulfatlösung abgezogen; die erhaltene Lösung fluorescirt nicht und wird durch schweflige Säure nicht gebleicht. Lösungen von Seife, Natriumcarbonat oder Ammoniak ziehen etwas Farbstoff mit violetter Farbe ab; beim Kochen mit Eisessig erhält man eine gelbrothe Lösung.

Ammoniakalische Cochenille ist wie Cochenille zu prüfen.

Kermesbeeren (die getrockneten Körper der Weibchen von Coccus Ilicis) werden wie Cochenille geprüft, ebenso der

Lack-Dye (die Ausschwitzungen der Coccus lacca oder ficus).

B. Künstliche Farbstoffe.

α. Künstliche mineralische Farbstoffe.

Bleiweiss. Dasselbe stellt eine Verbindung von Bleicarbonat mit Bleihydroxyd dar. Sehr häufig ist das Bleiweiss mit Schwerspath gemischt; aber auch Bleisulfat, Gyps, Knochenasche, Kreide und Zinkoxyd kommen als Verunreinigungen vor.

In einem Theile des Pulvers wird durch Glühen die Summe des Wassers und des Kohlendioxyds, in einem anderen nach einem der üblichen Verfahren das Kohlendioxyd bestimmt; die Differenz beider Bestimmungen ergiebt den Wassergehalt. Reines Bleiweiss löst sich vollständig in Salpetersäure; bleibt ein weisser Rückstand, so lässt dieser auf Verfälschung mit Schwerspath, Bleisulfat oder Gyps schliessen und kann seiner Menge nach (bei Anwesenheit von Gyps wird auch ein Theil desselben gelöst) bestimmt werden.

Die Natur des Rückstandes ist leicht zu ermitteln; wird derselbe beim Befeuchten mit Ammoniumsulfid schwarz, so ist Bleisulfat, giebt der wässerige Auszug sowohl mit Bariumchlorid wie mit Ammonoxalat eine Trübung, so ist Gyps vorhanden. Soll neben diesem noch die gleichzeitige Anwesenheit von Schwerspath, welcher alsdann selten fehlen dürfte, nachgewiesen werden, so digerirt man den Rückstand mit einer Lösung von Natriumcarbonat, der man etwas Natriumsulfat zusetzt; hierdurch werden die Sulfate des Bleies und Kalkes in Carbonate verwandelt, während der Schwerspath keine Veränderung erleidet und nach der Entfernung der (gut ausgewaschenen) Carbonate durch Salpetersäure zurückbleibt.

Durch die Lösung leitet man Schwefelwasserstoff; es wird Bleisulfid gefällt, welches nach gelindem Glühen im Wasserstoffstrom — mehrmals bis zum constanten Gewicht unter Zusatz von etwas Schwefel zu wiederholen —, gewogen wird; ist kein Kalk im Bleiweiss enthalten, so fällt man das Blei, wie gewöhnlich, durch Schwefelsäure.

Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage benutzt man zum Nachweise der im Bleiweiss enthaltenen und durch die Salpetersäure gelösten Stoffe. Entsteht (nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs) durch überschüssiges Ammonhydroxyd ein weisser Niederschlag, so deutet derselbe auf Calciumphosphat (Knochenasche); bei Anwesenheit von Zink entsteht in der ammoniakalischen Flüssigkeit beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff ein weisser Niederschlag von Zinksulfid; in der abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich Kalk durch Ammonoxalat nachweisen. Der auf diese Weise in der Lösung gefundene Kalk kann entweder von Gyps oder Kreide (Calciumphosphat wird schon durch Ammonhydroxyd

allein gefällt) herrühren; die Menge des Niederschlages, welche im ersten Falle nur gering, im zweiten bedeutend ist, sowie das Resultat der Kohlensäurebestimmung lassen keinen Zweifel über den Ursprung des Kalkes.

Zinnober. Verunreinigungen desselben können sein: Eisenoxyd, Ziegelmehl, Mennige, Bleichromat, Drachenblut, Salmiak und Schwefelarsen. Die ersten vier Stoffe erkennt man daran, dass sie zurück bleiben, wenn man den Zinnober in einem Tiegel durch Erhitzen verflüchtigt; sie können durch bekannte Reactionen nachgewiesen werden. Bei Anwesenheit von Drachenblut färbt sich Alkohol, mit welchem der Zinnober erwärmt wird, roth. Salmiak wird durch Wasser ausgezogen, welches alsdann mit Kaliumhydroxyd die bekannte Ammoniakreaction giebt. Erwärmt man den Zinnober mit Ammonhydroxyd und fügt dann zum Filtrat Salzsäure, so zeigt ein etwa entstehender, gelber Niederschlag Arsensulfid an; zur Bestätigung löst man den Niederschlag in Königswasser, übersättigt mit Ammonhydroxyd und fügt Magnesiamischung hinzu; bei Gegenwart von Arsen entsteht — bei kleineren Mengen erst nach einiger Zeit — ein weisser krystallinischer Niederschlag. Ausser den genannten Stoffen enthält der Zinnober häufig Quecksilberoxydnitrat beigemengt, welches sich leicht durch verdünnte Salpetersäure ausziehen lässt; zuweilen ist dasselbe jedoch mit dem Quecksilbersulfid chemisch verbunden und alsdann durch Erwärmen mit Schwefelammonium oder Kaliumhydroxyd, wodurch die Verbindung zerstört und die braune oder schwarze Farbe des Quecksilbersulfids zum Vorschein kommt, nachweisbar. Antimonsulfid kann in betrügerischer Absicht dem Zinnober beigemengt sein, aber auch von eigenthümlichen Fabrikationsmethoden, welche bezwecken, dem Zinnober eine bestimmte Farbennüance und grösseres Feuer zu geben, herrühren. Ersteres ist jedenfalls anzunehmen, wenn sich Antimonsulfid in grösseren Mengen findet. Man weist dasselbe nach, indem man den Zinnober mit Salzsäure kocht und durch das Filtrat Schwefelwasserstoff leitet. Ein orangerother Niederschlag, welcher in Schwefelammonium löslich ist (Unterschied vom Blei, welches in salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gleichfalls einen rothen Niederschlag giebt, welcher aber durch Schwefelammonium, ohne gelöst zu werden, geschwärzt wird), zeigt die Anwesenheit des Antimons an. Hinsichtlich der quantitativen Untersuchung ist dem auf S. 375 ff. Gesagten nichts hinzuzufügen.

Mennige (Pb_3O_4) stellt ein gelblichrothes Pulver dar und enthält oft Ziegelmehl und Rötbel (Eisenoxyd). Sie wird durch Salpetersäure braun gefärbt; durch Salzsäure unter Entwickelung von Chlor in Bleichlorid verwandelt; Natriumhydroxyd verändert sie nicht. Beim Glühen auf Kohle vor dem Löthrohr wird Blei reducirt.

Ein gutes Lösungsmittel für Mennige ist ein Gemisch von Salpetersäure mit Oxalsäure oder Zuckerlösung, von welchem reine Mennige

unter Entweichen von Kohlensäure leicht und vollständig aufgenommen wird. Verfälschungen, wie Ziegelmehl, Eisenoxyd u. s. w. bleiben zurück und können ihrer Natur und Menge nach leicht bestimmt werden. Ein Gehalt an Kupferoxyd und Eisenoxyd, welche die Anwendung der Mennige für technische Zwecke beeinträchtigen, wird durch Behandlung derselben mit verdünnter Schwefelsäure ermittelt; auf Zusatz von Ammonhydroxyd färbt sich bei Anwesenheit von Kupfer die Flüssigkeit blau, während Eisen als Eisenhydroxyd gefällt wird. Sollen die Mengen beider bestimmt werden, so fällt man das Kupfer durch Schwefelwasserstoff (S. 275), das Eisen nach Ueberführung desselben in die Oxydverbindung durch Ammonhydroxyd.

Man bestimmt nun diejenige Menge Sauerstoff, welche die Mennige mehr enthält als das Bleioxyd und zwar entweder durch einfaches Glühen im bedeckten Tiegel, wobei sich die Mennige in Bleioxyd verwandelt (gute Sorten verlieren beim Glühen 2,4 bis 2,6 Proc. Sauerstoff, schlechtere weniger bis herab zu 1,3 Proc.) oder genauer auf maassanalytischem Wege. Man kocht etwa 0,5 g in einem kleinen Kölbchen mit Salzsäure, leitet das sich entwickelnde Chlor ($Pb_3O_4 + 8\,HCl = 3\,PbCl_2 + 4\,H_2O + Cl_2$) in eine Jodkaliumlösung und titrirt die Menge des ausgeschiedenen Jods mit einer Lösung von Natriumhyposulfit von bekanntem Gehalt (s. S. 502). Die erhaltenen Resultate sind selbstverständlich nur von Werth, wenn die Mennige rein oder ihr Bleigehalt bekannt ist. Zur Bestimmung des letzteren löst man die geglühte Mennige in Salpetersäure und fällt das Blei durch Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol. Das Filtrat kann zweckmässig zur Bestimmung des Kupfer- und Eisengehaltes benutzt werden.

Bleisuperoxyd. Die Bestimmung des Bleies und des Sauerstoffs (derjenigen Menge, welche die Verbindung mehr, als zur Bildung von Bleioxyd erforderlich ist, enthält) geschieht in derselben Weise wie bei „Mennige“ angegeben ist.

Bleichromat (Chromgelb, Chromroth und Chromorange). Man kocht das Pulver mit Salzsäure und Alkohol bis zur vollständigen Zersetzung, verdünnt nach dem Erkalten mit starkem Alkohol, filtrirt das ausgeschiedene Bleichlorid durch ein bei 120° getrocknetes und gewogenes Filtrum, wäscht mit Alkohol aus und wägt nach dem Trocknen bei 120°. Aus dem Filtrat fällt man durch Ammonhydroxyd (in möglichst geringem Ueberschuss) und etwas Ammonhydrosulfid das Chrom als Chromhydroxyd, welches gut ausgewaschen, getrocknet und durch starkes Glühen in Chromoxyd verwandelt wird. Ist das Filtrat violett gefärbt, so gewinnt man die kleine, gelöst gebliebene Menge des Chroms durch längeres Kochen oder durch Abdampfen zur Trockne und Glühen des Rückstandes.

Gewöhnlich ist nur die Bestimmung der Chromsäure von Wichtigkeit, welche sich leicht und gut maassanalytisch ausführen lässt. Man

erhitzt etwa 0,3 g mit Salzsäure in einem kleinen Kölbchen zum Kochen, leitet das sich entwickelnde Chlor ($2\,CrO_3 + 12\,HCl = Cr_2Cl_6 + 6\,H_2O + 6\,Cl$) in eine Jodkaliumlösung und bestimmt das ausgeschiedene Jod durch eine Lösung von Natriumhyposulfit von bekanntem Gehalt (s. S. 502).

Häufige Verunreinigungen des Bleichromats sind: Schwerspath, Bleisulfat, Gyps, Kreide und Thon. Kocht man das Pulver mit Salzsäure und Alkohol und verdünnt nach der Zersetzung mit kochendem Wasser, so bleiben Schwerspath und Thon vollständig, Bleisulfat und Gyps nur dann zurück, wenn sie in ziemlich grosser Menge vorhanden sind; dieselben können in bekannter Weise getrennt werden.

Kreide löst sich vollständig auf, sie giebt sich durch das Aufbrausen beim Uebergiessen mit Salzsäure zu erkennen. In der Lösung weist man, nach Ausfällung des Chromoxyds durch Ammonhydroxyd, Schwefelsäure durch Bariumchlorid nach (handelt es sich um den Nachweis geringer Mengen Schwefelsäure, so muss die Auflösung der Substanz und Reduction der Chromsäure durch längeres Kochen mit Salzsäure, ohne Zusatz von Alkohol, erfolgen) und Kalk nach der Neutralisation mit Ammonhydroxyd durch Ammonoxalat.

Handelt es sich darum, in dem Chromorange oder dem Chromroth die Menge des basischen Bleioxyds zu ermitteln, so behandelt man die Probe mit Essigsäure, durch welche das basische Bleioxyd, unter Zurücklassung von normalem Bleichromat gelöst wird und wägt den Rückstand nach dem Trocknen oder bestimmt das aufgelöste Blei.

Eine grosse Anzahl der im Handel vorkommenden grünen Farben besteht aus einer Mischung von Chromgelb mit blauen Farben, meist Berliner Blau (jedoch auch Ultramarin und Kupferverbindungen). Die Natur eines solchen Gemisches giebt sich meist durch das Verhalten desselben gegen Säuren und Alkalien zu erkennen. Das Gemenge von Chromgelb mit Berliner Blau bleibt bei der Behandlung mit kalter Salzsäure unverändert, färbt sich beim Kochen mit Salzsäure und Alkohol blau, und beim Uebergiessen mit Kaliumhydroxyd schon in der Kälte gelb oder roth. Das Gemenge von Chromgelb und Ultramarin wird mit Salzsäure behandelt schwarz, entwickelt beim Kochen Schwefelwasserstoff, wird aber von Kaliumhydroxyd nicht verändert.

Kupferverbindungen geben sich dadurch leicht zu erkennen, dass bei der Behandlung mit Salzsäure gelbes Bleichromat zurückbleibt, während eine grüne, die Reactionen des Kupfers zeigende, Lösung entsteht.

Verhalten auf der Faser. Chromgelb widersteht Seifenbädern ziemlich gut, wird aber nach und nach mehr orange; verdünnte Salpetersäure entfärbt; Ammoniak zieht ab und macht mehr orangegelb. In der Asche der gefärbten Faser kann man Blei nachweisen.

Ultramarin (blaues). Rohstoff. Das Aluminiumsilicat (Thon, Kaolin) soll nicht mehr als 1 Proc. Eisen enthalten. Das ver-

wendete Sulfat soll calcinirt sein, keine freie Säure, kein Eisen- und Bleisulfat enthalten. Die Soda muss hochgradig sein.

Erzeugniss. Eintheilung. Man unterscheidet die verschiedenen Ultramarinfabrikate 1) nach ihren Farbenschattirungen: in solche a) mit reinblauem Feuer; b) mit rothem Feuer; c) mit grünblauem Feuer; 2) nach ihrem Kieselsäuregehalt in a) kieselarme Ultramarine, von hellem, rein blauem Farbenton, durch Alaunlösung leicht zersetzlich; b) kieselreiche (alaunbeständige) Ultramarine, von röthlichem Farbenton, durch verdünnte Alaunlösung und sauer reagirende Salze nicht zersetzbar.

Beimengungen. Als solche kommen im Ultramarin von mineralischen Substanzen Bariumsulfat, Gyps u. s. w., von organischen Glycerin und Syrup vor. Glycerin macht sich beim Erhitzen durch den Acroleïngeruch bemerkbar; Zucker lässt sich im wässerigen Auszuge nachweisen.

Verhalten gegen Reagentien. Salzsäure zerstört den Farbstoff unter Schwefelwasserstoffentwicklung; Natriumhydroxyd bewirkt keine Veränderung. Durch Alaunlösung werden die rein blauen und grünlichen Ultramarine zerstört.

Reinheit der Nuance. Diese wird durch Vergleichen ermittelt. Man breitet auf einem Bogen weissen Papiers von der einen Probe aus, bringt eine Messerspitze voll der anderen Sorte in die Mitte und drückt das Ganze mit einer Glasscheibe platt. Kann man bei sehr ähnlichen Mustern zu keinem Urtheil gelangen, so wird der Versuch im umgekehrten Sinne wiederholt.

Farbenreichthum. Dieser hängt von der Natur des Ultramarins, von der Tiefe der Färbung und namentlich von dem Feinheitsgrade des Kornes ab. Man mischt zur Ermittelung des Farbreichthums eine gewogene Menge Ultramarin mit einem indifferenten weissen Körper (Alabastergyps, Bariumsulfat, Schlämmkreide, Bleiweiss u. s. w.) und untersucht, wie gross die Quantität des Zusatzes sein darf, um auf eine bestimmte hellblaue Nuance zu kommen.

Feinheit. Diese ist für die Anwendbarkeit im Zeugdruck von grosser Wichtigkeit. Gröbere Pulver setzen sich leichter in der Druckfarbe ab und greifen die Raclen der Druckmaschinen heftiger an. Gröbere Massen lassen sich durch Reiben zwischen den Fingerspitzen wahrnehmen. Mischt man eine gewisse Menge Ultramarin mit Wasser in einem Cylinder und lässt nach tüchtigem Umschütteln ruhig stehen, so ist um so mehr Zeit erforderlich, bis ein Bodensatz entsteht und die Flüssigkeit sich klärt, je feiner das angewendete Ultramarin ist.

Druckproben und Haltbarkeit. Am sichersten erhält man Aufschlüsse über die Verwendbarkeit, indem man Druckproben vornimmt. Bei diesem Versuche kann gleichzeitig die Haltbarkeit der Farbe er-

mittelt werden. Es giebt Ultramarinsorten, welche namentlich im Sommer, mit Eiweisslösung gemischt, rasche Zersetzung erleiden, indem unter Schwefelwasserstoffentwickelung eine dickliche Masse entsteht, welche für weitere Verwendung zum Druck untauglich ist.

Prüfung auf Alaunbeständigkeit. Hierzu wird eine gewogene Menge (0,05 g) Ultramarin in einem Reagenscylinder mit einem gemessenen Volumen kalter, gesättigter Alaunlösung öfter geschüttelt. Aus der Zeitdauer, welche zur Zerstörung der Farbe nothwendig ist, wird auf ihre Güte geschlossen.

Um für die Verwendung des Ultramarins zu Anstrichfarben den Leimbedarf zu ermitteln, sind praktische Versuche vorzunehmen; ebenso zur Ermittelung der Satinirfähigkeit.

Verhalten des Farbstoffes auf der Faser. Durch verdünnte Salzsäure wird der Farbstoff unter Schwefelwasserstoffentwickelung zerstört. Natriumhydroxyd bewirkt keine Veränderung.

Chromgrün (Guignet's Grün) wird von Salzsäure mit grüner Farbe gelöst; Natriumhydroxyd ist ohne Einwirkung; beim Glühen tritt keine Veränderung ein. Für die Verwendung im Zeugdruck ist namentlich der Feinheitsgrad von Bedeutung. Je gröber das Product im Korne ist, desto rascher entmischen sich die damit bereiteten Farben. Das für den Druck bestimmte Grün prüft man durch Vornahme von Druckproben. Die mit Chromoxyd bedruckten Stoffe hinterlassen beim Einäschern einen grünen Rückstand, welcher mit etwas Salpeter zusammengeschmolzen eine in Wasser lösliche, gelbe Masse liefert. Versetzt man deren mit etwas Essigsäure angesäuerte Lösung mit Bleiacetat, so bildet sich ein gelber Niederschlag.

Berlinerblau. Die geringeren Sorten von Berlinerblau sind oft mit Schwerspath, Bleiweiss, Kreide, Thon, Stärke u. s. w. versetzt. — Durch Natriumhydroxyd wird der Farbstoff zersetzt; es entsteht ein bräunlicher Rückstand und eine gelbliche Lösung (dieselbe enthält Ferricyannatrium). Es wird durch Kochen mit Salzsäure grün und löst sich zuletzt mit gelber Farbe, wird aber mit Wasser wieder blau.

Verhalten auf der Faser. Verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung. Natriumhydroxyd macht die Farbe allmälig gelb und in Lösung geht Ferrocyannatrium, welches auf gewöhnliche Art nachzuweisen ist.

Zinkweiss. Reines Zinkweiss löst sich in Salzsäure ohne Rückstand auf; bleibt ein solcher zurück, so zeigt derselbe eine Beimischung von Schwerspath, Gyps oder Thon an, deren Menge sich leicht durch Wägung ermitteln lässt; ist Gyps vorhanden und soll die Menge desselben festgestellt werden, so muss ausserdem der in Lösung gegangene Theil desselben bestimmt werden; es geschieht dies durch Uebersättigung mit Ammonhydroxyd und Fällung durch Ammonoxalat; in gleicher Weise wird eine Beimengung von Kreide ermittelt.

β. Künstliche kohlenstoffhaltige Farbstoffe.

Theerdestillation.

Uebersicht. Sowohl der Rohstoff, der in den Gasfabriken als Nebenproduct gewonnene Steinkohlentheer, wie das Erzeugniss werden untersucht. Im Betriebe wird die Destillation durch Prüfung der Eigenschaften des Destillates verfolgt.

Rohstoff. Theer. *Uebersicht.* Die Untersuchung desselben besteht im Wesentlichen in der Ausführung von verschiedenen Destillationen, welche man nach vorhergehender Abscheidung des Wassers vornimmt.

Abscheidung des Wassers. Eine bestimmte Menge Theer wird längere Zeit der Ruhe überlassen; hierbei scheidet sich das vorhandene Ammoniakwasser zum grössten Theile ab; es kann dann entfernt und gemessen oder gewogen werden. Nöthigenfalls bestimmt man das im Wasser enthaltene Ammoniak alkalimetrisch.

Destillation. 20 bis 25 kg Theer werden in einem zweckdienlichen Gefässe der Destillation unterworfen. Man kann dieses beispielsweise in einer stehenden, schmiedeeisernen, cylindrischen Retorte von etwa 0,6 m Höhe und 0,38 bis 0,4 m Durchmesser, die in einen Ofen eingesetzt wird und mit einem eisernen Deckel verschliessbar ist, vornehmen. Für Abzug der Dämpfe ist seitlich (oder im Deckel) ein eisernes Rohr eingesetzt, welches mit einem Kühlrohr in Verbindung steht. Schlangenkühler sind zu verwerfen, weil sie sich schwer reinigen lassen. Nachdem der Theer eingefüllt ist, wird der Deckel aufgesetzt, die Fugen werden mit Thon verstrichen und das Anheizen kann beginnen. Man unterhält ein schwaches Feuer. Es destillirt zunächst Wasser mit Kohlenwasserstoffen (Vorlauf) über. So lange noch Wasser vorhanden ist, muss das Heizen äusserst vorsichtig geleitet werden, weil durch zu starke Erhitzung Uebersteigen eintritt. Sobald alles Wasser überdestillirt ist, wird die Vorlage gewechselt, um die leichten Oele (leichter als Wasser) gesondert zu sammeln. Von Zeit zu Zeit wird das Destillat auf sein specifisches Gewicht untersucht, d. h. man lässt eine Probe in Wasser fallen und beobachtet, ob die Oele auf der Oberfläche schwimmen oder untersinken. Tritt das letztere ein, so wird abermals die Vorlage gewechselt; es destilliren jetzt die schweren Oele. Wenn die Destillationsproducte beim Erkalten eine butterartige Consistenz annehmen, so darf nicht mehr gekühlt werden, weil sich die Abzugsröhren verstopfen könnten; gegen das Ende der Destillation soll das Abzugsrohr sogar ziemlich warm sein, was bei richtiger Leitung der Operation ohne

künstliche Wärmezufuhr eintritt. Falls durch zu geringes Erhitzen die Destillation träge wird, das Abzugsrohr erkaltet und in Folge dessen sich feste Kohlenwasserstoffe in ihm absetzen, so muss der Kühler mit warmem Wasser gespeist werden. Die in der Kälte butterartig erstarrenden Producte sind wieder getrennt zu sammeln. Je nach Umständen treibt man die Destillation soweit, bis der Retortenrückstand in weiches Pech, hartes Pech oder Coks umgewandelt ist. Er wird dann gewogen.

Der Vorlauf wird vom Wasser getrennt und mit den leichten Oelen vereinigt. Das Wasser kann gemessen oder gewogen bezw. alkalimetrisch auf Ammoniak geprüft werden.

Die leichten Oele werden dann in einer Kupfer- oder Glasretorte destillirt und darauf mit Schwefelsäure behandelt. Man versetzt sie mit 5 Proc. ihres Gewichtes englischer Schwefelsäure, rührt gut um und lässt ruhig stehen. Die schmutzig gefärbte, saure Flüssigkeit entfernt man hierauf so vollständig als möglich und vermischt die Oele alsdann mit 2 Proc. Natriumhydroxydlösung (von 40° B.). Die alkalische Lösung hebert man ab und wäscht die rückständigen Oele mehrmals mit Wasser. Die Waschwasser werden mit der ersten alkalischen Flüssigkeit vereinigt und dienen zur Abscheidung des Phenols (s. unten). Die so gereinigten Oele destillirt man in einer Glas-, Kupfer- oder Eisenretorte mit eingesetztem Thermometer. Man misst hierauf die zwischen gewissen Temperaturgrenzen (z. B. von 10 zu 10°) übergehenden Destillate. Die Oele destilliren von 60 bis etwa 200°. Was später übergehen sollte, wird mit den schweren Oelen vereinigt. Die Destillate bezeichnet man nach ihrem Titer. Ein Benzol von 90° z. B. ist ein solches, von dem bei der Destillation 90 Proc. bis zu 100° übergehen.

Die schweren Oele werden ähnlich wie die leichten mit Schwefelsäure (10 Proc. ihres Gewichtes) und Natriumhydroxydlösung (6 Proc.) behandelt und darauf fractionirt destillirt. Die Antheile, welche bei 215 bis 230° übergehen, enthalten hauptsächlich Naphtalin und erstarren daher beim Erkalten, die höher, bei 290 bis 320°, destillirenden Antheile bestehen grösstentheils aus Anthracen. Diese Producte werden mit den letzten, butterartig erstarrten Antheilen der ersten Destillation vereinigt und dienen zur Abscheidung von Rohanthracen. Man befreit sie von öligen Beimischungen durch scharfes Auspressen zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, hernach bei etwa 40°. Hierauf wäscht man sie mehrmals mit kaltem Ligroïn, presst endlich wieder und entfernt die letzten, hartnäckig anhängenden Ligroïnmengen durch Erwärmen auf dem Wasserbade.

Die bei der Reinigung erhaltenen alkalinischen Auszüge werden mit Salzsäure versetzt und die abgeschiedenen Oele durch fractionirte Destillation, eventuell durch mehrmaliges Behandeln mit Alkalien und darauf folgende Destillation gereinigt. Man misst schliesslich die bei verschiedenen Temperaturgraden übergehenden Destillate.

Betrieb. In diesem hat man das specifische Gewicht der destillirenden Flüssigkeiten, entweder wie oben angedeutet, oder mit Hülfe eines Aräometers zu untersuchen. Meistens giebt schon das Aussehen, der Geruch u. s. w. der Destillate über den Stand der Operation Aufschluss.

Erzeugniss. Hier wird wie im Betriebe durch fractionirte Destillation u. s. w. geprüft. Für Phenol und Anthracen hat man besondere Prüfungsmethoden.

Phenol. Dasselbe kommt in weissen oder röthlich gefärbten Krystallen oder als ölige Flüssigkeit in den Handel; es soll sich in etwa der 20fachen Menge Wasser und in Natrium- oder Kaliumhydroxydlösungen vollständig lösen (neutrale Theeröle bleiben ungelöst).

Auf dieser Eigenschaft beruht folgende Werthbestimmung. Man bringt in einen graduirten Glascylinder von 200 ccm Inhalt eine abgemessene oder gewogene Menge Phenol und eine Lösung von Natriumhydroxyd. Der Cylinder wird mit einem Stöpsel verschlossen und geschüttelt. Das Phenol geht in Lösung; nach längerem ruhigen Stehen kann die Menge der ungelösten Verunreinigungen durch Ablesen bestimmt werden. — Eine andere Bestimmung beruht auf der Umwandlung von Phenol (durch einen Ueberschuss von Bromwasser) in Tribromphenol. Man verfährt nach den Angaben von Koppenschaar in folgender Weise: 4 g Phenol werden in 1 l Wasser gelöst; enthält das Phenol viel Kohlenwasserstoffe, so verwendet man warmes Wasser zur Bereitung der Lösung und filtrirt, wenn nöthig, um eine klare Lösung zu haben. 25 ccm dieser Lösung bringt man hierauf in einen verschliessbaren Kolben von $^1/_2$ l Inhalt, füllt mit Bromwasser, dessen Gehalt durch Titration mit Natriumhyposulfit bestimmt worden, bis zur Marke an, verschliesst und schüttelt einige Zeit. (Das Bromwasser muss so beschaffen sein, dass in der angewandten Menge mehr Brom enthalten ist, als zur Umwandlung des Phenols in Tribromphenol erforderlich wäre.) Nach einiger Zeit titrirt man den Ueberschuss von Brom in gewöhnlicher Weise nach Zusatz von Kaliumjodidlösung mit Natriumhyposulfit zurück. An Stelle von Bromwasser kann auch eine Lösung von Natriumbromid und Natriumbromat (im Verhältniss von 5 NaBr auf $NaBrO_3$) angewendet werden; in diesem Falle fügt man nach Zugabe der Salzlösung zur Phenollösung noch Salzsäure zu, um das Brom in Freiheit zu setzen.

Rohanthracen. In diesem ermittelt man den Gehalt an reinem Anthracen ($C_{14}H_{10}$) aus der Menge des durch Oxydation mit Chromsäure entstehenden Anthrachinons ($C_{14}H_8O_2$). Die Anthracenanalyse ist aber stets eine delicate Operation, namentlich werden bei hohen Anthracenpreisen Käufer und Verkäufer sich immer einigen müssen, in welcher Weise die einzelnen Operationen der Werthbestimmung vorzunehmen sind.

In einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben von ungefähr 500 ccm Inhalt wird 1 g Anthracen mit 45 ccm Eisessig zum Kochen erhitzt. Im Verlaufe von 2 Stunden versetzt man die siedende Flüssigkeit tropfenweise mit einer Lösung von 50 g Chromsäure in 20 ccm verdünnter Essigsäure (bestehend aus gleichen Theilen Essigsäure und Wasser). Obwohl ein Ueberschuss von Chromsäure nöthig ist, verbraucht man selten die angegebene Menge; man lässt von der Oxydationsflüssigkeit so lange zutropfen, bis die Farbe der Reactionsmasse einen deutlichen Ueberschuss zeigt. Hierauf erhitzt man 3 Stunden, lässt dann 12 Stunden stehen, giesst endlich 400 ccm kaltes Wasser zu und lässt nochmals 3 Stunden ruhig stehen. Das ausgeschiedene Anthrachinon wird auf einem Filter gesammelt, zunächst mit warmem Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge und darauf wieder mit heissem Wasser gewaschen. Der gewaschene Niederschlag wird nun sorgfältig vom Filter in ein Porcellanschälchen oder Uhrglas gespritzt und bei 100° getrocknet; in diesem Schälchen erhitzt man dann das Anthrachinon mit dem 10fachen Gewichte 10 Proc. freies Anhydrid enthaltender Schwefelsäure während 10 Minuten auf 100°. Die erhaltene Lösung wird in demselben Gefässe während 12 Stunden an einem feuchten Orte stehen gelassen und dann mit 200 ccm Wasser vermischt. Das ausgeschiedene Anthrachinon bringt man auf ein Filter und wäscht zuerst mit warmem Wasser, dann mit verdünnter kochender Kalilauge und endlich mit destillirtem Wasser. Hierauf wird das Anthrachinon in einem Porcellantiegel bei 100° getrocknet und gewogen, dann erhitzt man den Tiegel bis alles Anthrachinon verflüchtigt ist und bestimmt nachher das Gewicht des Tiegels. Die Differenz zwischen der ersten und zweiten Wägung entspricht der Anthrachinonmenge, die aus 1 g Rohanthracen gebildet worden. Allfällig vorhandene mineralische Substanzen werden im Tiegel zurückbleiben. — Reines Anthrachinon wird durch Oxydation in Eisessiglösung nicht angegriffen; in rauchender Schwefelsäure löst es sich mit gelbrother Farbe (entsteht eine dunkle, schwarzbraune Lösung, so sind Unreinigkeiten vorhanden). Wird eine Probe des Anthrachinons mit Sodalösung gekocht, so soll man durch Filtration eine höchstens schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit erhalten die auf Zusatz von Säuren keine Flocken ausscheidet.

Anilinfarbstoffe.

Fuchsin. Uebersicht. Die Rohstoffe Anilinöl, Arsensäure oder Nitrobenzol und das Erzeugniss werden geprüft. Im Betrieb untersucht man die Schmelze und die Farbstofflösungen.

Rohstoff. *Anilinöl.* Dasselbe besteht aus einem Gemisch von Anilin, Orthotoluidin und Paratoluidin; es können ferner kleine Mengen der höheren Homologen (Xylidin u. s. w.), Nitrobenzol, Kohlenwasserstoffe und Wasser zugegen sein. Man prüft a) mit verdünnter Salzsäure: Nitroverbindungen und Kohlenwasserstoffe bleiben ungelöst; b) durch Be-

stimmung des specifischen Gewichts: toluidinreiches Oel ist leichter als anilinreiches; es ist jedoch zu berücksichtigen, dass ein grösserer Gehalt an Kohlenwasserstoffen das specifische Gewicht ebenfalls erniedrigt; c) durch fractionirte Destillation: 100 ccm des Anilinöles werden in einer mit Thermometer versehenen, tubulirten Retorte oder in einem Destillirkolben erhitzt. Die Retorte ist mit einem Liebig'schen Kühler verbunden. Zum Auffangen des Destillates dienen eine Anzahl enger, in Cubikcentimeter oder besser $^1/_{10}$ Cubikcentimeter eingetheilter Glascylinderchen, welche in einem zweckdienlichen Gestelle vereinigt sind. Man erwärmt allmälig zum Kochen und notirt die bei verschiedenen Temperaturgraden übergehenden Mengen. In den zuerst destillirenden Antheilen findet sich das Wasser, das im ersten Cylinderchen gemessen werden kann.

Arsensäure. Diese wird meistens als syrupartige Flüssigkeit von etwa 75 Proc. As_2O_5 verwendet. Man bestimmt mit Hülfe eines Aräometers ihr specifisches Gewicht und prüft mit Indigo und Schwefelsäure oder auf eine andere Weise auf Salpetersäure.

Nitrobenzol. Dasselbe wird ähnlich wie das Anilin durch fractionirte Destillation untersucht. Da die Dämpfe beim Ueberhitzen leicht explodiren, so ist die Destillation namentlich gegen das Ende mit Sorgfalt zu leiten. Ferner wird das specifische Gewicht bestimmt.

Betrieb. *Gang der Schmelze.* Man verfolgt denselben, indem man von Zeit zu Zeit Proben zieht und die Menge des überdestillirenden Anilins beobachtet. Eine mit einem Eisenstab entnommene Probe soll beim Erkalten spröde werden und Bronzefarbe besitzen.

Die Schmelze selbst. Diese wird auf ihren Gehalt an werthvollen Farbstoffen (Fuchsin, Phosphin) untersucht, was in verschiedener Weise ausgeführt werden kann:

a) Man kocht eine Probe mit etwa 10 Thln. Wasser, filtrirt und wiederholt dieses mit dem Rückstande zweimal. Durch Kochen der vereinigten Filtrate mit so viel Kochsalz als die Probe gewogen hat, entsteht salzsaures Rosanilin, welches durch Sättigen der Lösung mit Kochsalz beinahe vollständig ausgesalzen wird. Das ausgeschiedene rohe Fuchsin wird nach dem Erkalten der Lösung auf einem Filter gesammelt und hierauf mit neutralem oder ganz schwach alkalischem Wasser ausgekocht. Die Lösung wird filtrirt, schwach angesäuert und mit 1 bis 2 Proc. Kochsalz versetzt. Das Fuchsin krystallisirt darauf aus und kann zur Wägung gebracht werden. Alsdann wird es noch durch Probefärben auf sein Färbevermögen geprüft.

b) Man kocht etwa 5 g der Schmelze mit etwa 500 ccm verdünnter Kalkmilch einige Zeit am Rückflusskühler, lässt dann die Lösung auf einem Wasserbade sich klären, zieht mit einer Pipette 50 ccm der klaren Lösung ab, neutralisirt dieselben genau mit Essigsäure und benutzt sie

zum Probefärben. Die Nuance der erhaltenen Färbung lässt auch auf den Phosphingehalt schliessen.

Erzeugniss. *Fuchsin.* Das Handelsproduct stellt grün metallisch glänzende Krystalle dar, die sich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe klar lösen sollen; harzartige Verunreinigungen werden vom Wasser nicht aufgenommen. Durch Säuren werden die Lösungen gelb gefärbt; Alkalien entfärben sie, indem die Farbbase (Rosanilin) abgeschieden wird. Mineralische Beimengungen sind durch Veraschung zu finden. Der Farbstoffgehalt wird durch vergleichende Färbeversuche ermittelt.

Verhalten des Farbstoffs auf der Faser. Derselbe wird durch Kochen mit Seifenlösung abgezogen; eine Lösung von gleichen Theilen Salzsäure, Zinnsalz und Wasser entfärbt; ein wässeriger Auszug wird durch Salzsäure und durch Ammoniak entfärbt. In einer durch Ammoniak entfärbten Lösung wird Wolle roth gefärbt.

Säurefuchsin (Natriumsalz von Rosanilinsulfosäuren). Löst sich in Wasser mit rother Farbe. Alkalien entfärben die Lösungen; es entsteht jedoch kein Niederschlag. Schon durch Kohlensäure wird die farblose, alkalische Lösung wieder roth. Aus einer ammoniakalischen Lösung wird der Farbstoff durch Wolle nicht ausgezogen.

Saffranin. Rohstoff. *Anilinöl.* Dasselbe soll viel Pseudotoluidin (etwa 70 Proc.) enthalten (siehe Fuchsin).

Erzeugniss. *Saffranin.* Dasselbe kommt als braunrothes Pulver in den Handel. Setzt man zu einer Lösung des Farbstoffes in Wasser concentrirte Schwefelsäure, so wird die rothe Lösung zunächst violett, bei vermehrtem Säurezusatz blau, blaugrün, endlich hellgrün. Bei langsamem Wasserzusatz geht die Farbe der Lösung durch Blaugrün, Blau etc. wieder in Roth zurück. Alkalien entfärben die Lösungen nicht. — Mineralische Beimengungen werden durch Veraschung bestimmt. Die Farbstoffbestimmung geschieht durch Probefärben.

Verhalten auf der Faser. Der Farbstoff wird durch Alkohol mit grüner Fluorescenz abgezogen. Der wässerige Auszug fluorescirt nicht; durch Zusatz von Salzsäure entsteht eine violette bis blaue Färbung. Die stark ammoniakalische Lösung kann mit Wolle ausgefärbt werden.

Azofarbstoffe. Hierunter versteht man eine grosse Anzahl gelber, rother und brauner Farbstoffe, die unter den Bezeichnungen Chrysoïdin, Tropaeolin, Ponçeau, Scharlach u. s. w. im Handel vorkommen. Besonders nennenswerth sind:

Chrysoïdin (Diamidoazobenzolchlorhydrat), gelber Farbstoff; die wässerige Lösung wird auf Zusatz von viel Salzsäure roth, Ammoniak

und Natronlauge bewirken eine gelbe Fällung, concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe.

Aechtgelb, Säuregelb (Alkalisalz der Amidoazobenzolsulfosäure); die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure roth, Ammoniak und Natronlauge bewirken weder Fällung noch Farbveränderung; concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe.

Orangé 2, Poirier (Alkalisalze von Diazobenzolsulfosäure-β-Naphtol), die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure gelb gefällt, viel Salzsäure bewirkt Rothfärbung, durch Natronlauge wird sie braunroth, Ammoniak wirkt ähnlich, concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rother Farbe.

Tropaeolin 00 (Witt), Anilinorange N. extra (Bindschedler und Busch), Phenylamidoazobenzolsulfokaliumsalz, gelber Farbstoff; die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure rothviolett gefällt, Natronlauge bewirkt eine gelbe Fällung, concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rothvioletter Farbe.

Aechtroth, Rocceline (Alkalisalz von Diazonaphtalinsulfosäurenaphtol), rother Farbstoff; die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure gelb gefällt, Natronlauge färbt violettroth, concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rein violetter Farbe.

Xylidin-Ponçeau (Ponçeau R, 2R, Meister, Lucius und Brüning), (Diazoxylol-β-Naphtoldisulfosäurenatrium), rother Farbstoff; die wässerige Lösung wird durch Säuren nicht verändert, Natronlauge färbt sie gelbroth, concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rother Farbe.

Coccinin, verhält sich gegen Reagentien wie Xylidin-Ponçeau.

Bordeau (Diazonaphtalin-β-Naphtoldisulfosäurenatrium), violettrother Farbstoff; die wässerige Lösung wird durch Säure kaum verändert, Natronlauge bewirkt eine rothe Fällung, concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rein blauer Farbe.

Scharlach 3B (Bayer), Biebricher Scharlach (Natronsalz der Sulfosäure des Diazoazobenzol-β-Naphtols), rother Farbstoff; die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure gefällt, Natronlauge bewirkt eine braune gelatinöse Fällung, concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit schön grüner Farbe.

Von der Faser werden die Farbstoffe durch Kochen mit Seifenlösung abgezogen; ebenso durch Kochen mit Ammoniak, Alkohol und Essigsäure. Die Azofarbstoffe sind sehr lichtbeständig; die Farbstoffbestimmung geschieht durch Probefärben.

Anilinblau. Rohstoff. *Rosanilin.* Dasselbe soll rein sein (Blaustich), kein Arsen enthalten.

Anilin. Dieses wird durch Destillation untersucht (siehe Fuchsin). Es soll beinahe vollständig zwischen 180° und 182,5° übergehen.

Acetate und *Benzoate*. Dieselben sollen rein und trocken zur Verwendung kommen.

Betrieb. *Schmelze*. Derselben werden von Zeit zu Zeit Proben entnommen, um die Farbe derselben zu beobachten. Die Endreaction ist eingetreten, wenn zwei, kurze Zeit nach einander gezogene Proben gleiches Aussehen zeigen. $^1/_2$ bis 1 g der Schmelze werden hiernach mit dem gleichen Gewicht Essigsäure und mit einer gemessenen Menge Alkohol gekocht. Durch Vergleichung der entstandenen Lösung mit einer Normallösung, die durch Auflösen von reinem Blau in Alkohol bereitet wurde, kann auf den Farbstoffgehalt der Schmelze geschlossen werden. — Bei der Darstellung der wasserlöslichen Blau (Sulfosäuren) wird das Fortschreiten der Sulfurirung ebenfalls durch Probeziehen verfolgt; das Verhalten der Proben gegen Wasser lässt den Stand der Reaction erkennen.

Erzeugniss. *Rosanilinblau* (Lyoner Blau) ist in Wasser unlöslich; löst sich dagegen in Alkohol mit blauer Farbe. Salzsäure und Salpetersäure erzeugen in dieser Lösung einen blauen Niederschlag; Natriumhydroxyd und Ammoniak liefern einen dunkelblauen Niederschlag, in der Siedhitze dagegen eine farblose Lösung. Zinnsalz giebt einen blauen Niederschlag.

Wasserlösliche Blau (Triphenylrosanilinsulfosäuren beziehungsweise deren Salze). Salzsäure erzeugt eine lebhaftere Färbung und einen blauen Niederschlag (die Tri- und Tetrasulfosäuren sind auch in saurer Flüssigkeit löslich); Salpetersäure bildet dunkelblaue oder dunkelgrüne Niederschläge. Natriumhydroxyd zieht die Farbe ins Rothe, durch Erwärmen wird die Lösung entfärbt. Beim Erwärmen mit Ammoniak tritt ebenfalls Entfärbung ein. Zinnsalz giebt einen blauen Niederschlag, während Chlorkalk die Lösungen entfärbt. — Die in Wasser löslichen Anilinblau werden oft mit Zucker oder Dextrin und mit mineralischen Substanzen vermischt. — Alkaliblau, wasserlösliches Blau, soll sich beim Kochen mit etwa der fünffachen Menge Wasser vollständig lösen, beim Filtriren somit keinen Rückstand hinterlassen, auf Zusatz von Säure soll sich keine Kohlensäure entwickeln (Verfälschung mit Natriumcarbonat), der Farbstoff dagegen beinahe vollständig gefällt werden.

Feuchtigkeitsgehalt. Dieser ist durch eine Bestimmung des Trockenrückstandes zu ermitteln.

Mineralische Beimengungen. Im Handelsproducte finden sich oft, mehr als zufällige Verunreinigung, kleine Mengen von Natriumcarbonat u. s. w.; den geringeren Blausorten werden dagegen absichtlich nicht unbedeutende Quantitäten von Natriumsulfat zugesetzt. Ueber die Menge derartiger Zusätze giebt eine Aschenbestimmung Aufschluss.

Organische Beimengungen. Von diesen sind Zucker und Dextrin zu erwähnen. Grössere Mengen solcher Zusätze machen sich beim Verbrennen durch den charakteristischen Geruch kenntlich; in manchen Fällen giebt auch das Mikroskop oder die Loupe Aufschluss. Entzieht man einer Lösung den Farbstoff möglichst vollständig durch Wolle oder Seide, so kann in der vom Farbstoff befreiten Flüssigkeit Zucker in gewöhnlicher Weise nachgewiesen und auch quantitativ bestimmt werden. In ähnlicher Weise ist auf Dextrin zu prüfen.

Farbstoffbestimmung. Diese wird durch Probefärben vorgenommen.

Verhalten auf der Faser. Der Farbstoff wird von Salzsäure nur wenig verändert; Natriumhydroxyd zieht ins Violette, Chlorkalk zerstört den Farbstoff allmälig, während Zinnsalz nicht entfärbt. Weingeist zieht Farbstoff ab.

Diphenylaminblau. Dasselbe löst sich in Wasser mit blauer Farbe, Salzsäure erzeugt einen blauen Niederschlag; Natriumhydroxyd macht die Lösung braunroth, Ammoniak entfärbt. Zinnsalz liefert einen blauen Niederschlag; Chlorkalk entfärbt. — Farbstoffbestimmung durch Probefärben.

Verhalten auf der Faser. Von dieser wird der Farbstoff durch Seife abgezogen; Ammoniak entfärbt, beim Waschen entsteht wieder blaue Färbung; durch Natriumhydroxyd wird die Faser rothbraun, beim Waschen wieder bläulich; Salzsäure, gleiche Theile Zinnsalz, Wasser und Salzsäure ziehen wenig Farbstoff mit grünlich blauer Farbe ab. Chlorkalk entfärbt.

Methylenblau. Dieses kommt als blaues Pulver, welches sich in Wasser mit blauer Farbe löst, in den Handel. Aus der wässerigen Lösung wird der Farbstoff durch Tannin gefällt, Essigsäure löst den entstandenen Niederschlag; Salzsäure oder Salpetersäure zieht die Farbe der Lösung ins Grünliche; Natriumhydroxyd macht violett und fällt, im Ueberschusse zugesetzt, den Farbstoff aus; Ammoniak giebt keine Fällung; Zinnsalz erzeugt einen blauen Niederschlag; durch Chlorkalk wird die Lösung erst bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen entfärbt. — Die Farbstoffbestimmung geschieht durch Vornahme von Druck- oder Färbeproben.

Verhalten auf der Faser. Von dieser wird der Farbstoff durch Seife abgezogen; Salzsäure, Essigsäure zieht mit blauer Farbe ab; Ammoniak ist ohne Einwirkung, während Natriumhydroxyd den Farbstoff mit blauer bis grünlich-blauer Farbe abzieht. Durch eine Mischung aus gleichen Theilen Salzsäure, Zinnsalz und Wasser wird der Farbstoff abgezogen und die Faser nach und nach vollständig entfärbt. Chlorkalk entfärbt sie erst nach länger andauernder Einwirkung.

Induline. Verschiedene durch Einwirkung von salzsauren Amiden auf Amidoazokörper gebildete Farbstoffe, die sich in Wasser mit blauer oder violetter Farbe auflösen. Durch Ammoniak oder Natriumhydroxyd wird die Farbe der Lösung ins Röthliche gezogen; Salzsäure oder Salpetersäure erzeugt blaue oder blaugrüne Niederschläge, ebenso fällt Zinnsalz den Farbstoff aus; Chlorkalk zerstört ihn. Diese Farbstoffe sind durch Probefärben auf ihre Färbekraft zu prüfen.

Verhalten auf der Faser. Von dieser zieht Seifenlösung den Farbstoff mit röthlicher oder violetter Farbe ab, ebenso Ammoniak; durch Natriumhydroxyd wird die Farbe röther; Salzsäure macht blauer und zieht mit blauer oder violetter Farbe ab; durch eine Mischung von Zinnsalz, Salzsäure und Wasser wird der Farbstoff grünlich-blau abgezogen; Chlorkalk entfärbt.

Methylgrün ist ein schön krystallisirendes Doppelsalz von Pentamethylrosanilinchlorid mit Zinkchlorid, das sich in Wasser leicht mit blaugrüner Farbe auflöst. Salzsäure macht die wässerige Lösung gelbgrün, Natriumhydroxyd und Ammoniak entfärbt sie. Durch Zinnchlorür wird die Lösung gelbgrün und dann entfärbt. Chlorkalk entfärbt es ebenfalls. Es ist in Amylalkohol beinahe unlöslich. Man prüft den Farbstoff durch Probefärben.

Verhalten auf der Faser. Von dieser wird der Farbstoff durch Weingeist abgezogen; Salzsäure giebt eine gelbe Lösung, der Stoff wird ebenfalls gelb, beim Waschen erscheint aber die grüne Farbe wieder; Essigsäure zieht mit blaugrüner Farbe ab; Ammoniak macht grünlich-gelb.

Malachitgrün (Solidgrün, Bittermandelölgrün, Benzoylgrün, Victoriagrün, Neugrün u. s. w.) löst sich in Wasser ohne Rückstand mit blaugrüner Farbe; Zusatz von Salzsäure macht die Lösung orangegelb, Vermischen mit viel Wasser giebt wieder eine blaugrüne Lösung; ähnlich verhalten sich Schwefelsäure und Salpetersäure. Durch Natriumhydroxyd wird die Lösung schmutzig grün gefärbt; je nach der Verdünnung entsteht eine opalisirende Lösung oder ein grüner Niederschlag; neutralisirt man mit Säure, so wird die Flüssigkeit wieder grün. Ammoniak giebt eine opalisirende Lösung oder einen schmutzig gelben Niederschlag, der beim Neutralisiren mit Säure verschwindet, indem eine grüne Lösung entsteht. Zinnchlorür liefert einen grünen Niederschlag; Chlorkalk entfärbt die Lösungen sofort. Es löst sich leicht in Amylalkohol. Man prüft ferner durch Probefärben.

Verhalten auf der Faser. Von dieser zieht Seifenlösung den Farbstoff mit blauer Farbe ab; Natriumhydroxyd oder Ammoniak entfärbt allmälig, beim Waschen entsteht die grüne Farbe wieder. Salzsäure oder eine Mischung von gleichen Theilen Zinnchlorür, Salzsäure und Wasser ziehen den Farbstoff mit orangegelber Farbe ab, die Faser

wird ebenfalls orangegelb, beim Waschen aber wieder grün. Durch Essigsäure wird der Farbstoff mit blaugrüner Farbe abezogen; Chlorkalk entfärbt allmälig. Die mit Solidgrün gefärbten Stoffe können erhitzt werden, ohne dass die Farbe in Violett umschlägt, während ein mit Methylgrün gefärbter Stoff durch Berühren mit einem über 120° warmem Eisen violett wird.

Helvetiagrün, Vertacide etc. (Sulfisäure des Malachit- beziehungsweise Bittermandelölgrüns) löst sich in Wasser mit grüner Farbe; durch Salzsäure entsteht eine orangegelbe oder gelbbraune Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser wieder grün wird. Concentrirte Natriumhydroxydlösung erzeugt einen weissen Niederschlag, verdünnte: eine beinahe farblose Lösung. Mit Zinnchlorür wird ein grüner Niederschlag gebildet; Chlorkalk entfärbt allmälig.

Verhalten auf der Faser. Von dieser wird durch Alkohol Farbstoff abgezogen. Salzsäure macht schmutzig grüngelb, beim Waschen mit Wasser entsteht wieder die ursprüngliche Färbung; Natriumhydroxydlösung, Ammoniak entfärbt. Eine Mischung aus gleichen Theilen Salzsäure, Zinnsalz und Wasser macht orangegelb, die Farbe wird beim Waschen mit Wasser wieder grün.

Methylanilinviolett (Methylviolett, Violet de Paris).

Rohstoff. *Anilin* s. Fuchsin.

Holzgeist. Derselbe ist ein Gemenge von verschiedenen Körpern, von denen Methylalkohol, Methylacetat und Aceton in grösseren Quantitäten vorkommen können. Der zu verwendende Holzgeist soll möglichst rein, frei von Säuren, Säureäthern, Aceton u. s. w. sein und ein specifisches Gewicht von etwa 0,815 bis 0,820, entsprechend 98 bis 99 Vol.-Proc. Methylalkohol ($CH_3.OH$) besitzen. Ueber seine Prüfung s. S. 907 (Trockene Destillation des Holzes).

Methylanilin. Dieses enthält vorwiegend die für die Farbstoffbildung wesentliche Base, das Dimethylanilin, neben Monomethylanilin, Anilin, Toluidin, methylirten Toluidinen und selbst höheren Homologen und soll ein specifisches Gewicht von 0,9600 bis 0,9610 besitzen. Das Methylanilin wird (ähnlich wie das Anilin S. 980) durch Destillation untersucht.

Prüfung auf Anilin. Man versetzt etwa 5 ccm Methylanilin mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure und schüttelt kräftig um. Spuren von Anilin geben einen krystallinischen Niederschlag.

Prüfung auf Monomethylanilin. Man vermischt eine gewogene Menge Methylanilin mit Essigsäureanhydrid; Monomethylanilin verwandelt sich in Methylacetanilid, welches vom Dimethylanilin durch Destillation befreit werden kann. Die krystallisirte Acetverbindung wird zur Wägung gebracht.

Enthält das zu prüfende Methylanilin kein Anilin, so kann eine approximative Bestimmung, wie sie für manche Zwecke hinreicht, in nachstehender Weise vorgenommen werden. 10 ccm Methylanilin und 5 ccm Essigsäureanhydrid (von derselben Temperatur) werden in einem Probirröhrchen vermischt; man bestimmt die hierbei entstehende Temperaturerhöhung. Die Hälfte der der Temperaturerhöhung entsprechenden Grade giebt ungefähr den Procentgehalt an Monomethylanilin an.

Nach E. Nölting und J. Boas Boasson löst man 1 g Methylanilin in überschüssiger, verdünnter Salzsäure, setzt einige Tropfen Natriumnitritlösung zu, schüttelt mit Aether, trocknet den ätherischen Auszug mit Chlorcalcium und verdunstet auf einem Uhrglas. Das aus dem Monomethylanilin entstandene Methylphenylnitrosamin bleibt in kleinen gelblichen Oeltropfen zurück und kann gewogen werden.

Im Weiteren verschafft man sich Aufschluss über die Qualität des Methylanilins durch Vornahme von Oxydationsversuchen.

Erzeugniss. *Methylviolett.* Dasselbe kommt in metallisch glänzenden Stücken, als Pulver oder in Krystallen, in den Handel und löst sich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe. Zusatz von Salzsäure macht die Lösung grün, dichromatisch; Natriumhydroxyd erzeugt einen braun- oder blau-violetten Niederschlag; beim Kochen wird die Lösung farblos; durch Ammoniak wird die Lösung heller, es entsteht ein lilafarbiger Niederschlag; mit Zinnsalz bildet sich ein blauvioletter Niederschlag; Chlorkalk entfärbt die Lösungen nach und nach. — Es wird durch Probefärben geprüft.

Verhalten auf der Faser. Von dieser wird der Farbstoff durch Kochen mit Wasser abgezogen; Salzsäure zieht ihn mit gelber Farbe ab, der Stoff wird gelblichgrün oder gelb, durch Waschen mit Wasser wieder violett; eine Mischung von gleichen Theilen Zinnsalz, Salzsäure und Wasser verhält sich wie Salzsäure; Ammoniak verändert ihn nicht.

Anilinschwarz. Das Anilinsalz soll aus möglichst reinem Anilin (frei von seinen Homologen) bereitet werden und soll keine freie Säure enthalten. Man prüft dasselbe am sichersten durch einen Oxydationsversuch.

Verhalten auf der Faser. Von dieser ziehen Säuren die Farbe ins Grüne; durch Behandeln mit Seife oder Alkalien stellt sich die schwarze Farbe wieder her.

Phenolfarbstoffe.

Pikrinsäure. Rohstoff. *Phenol.* Prüfung desselben s. S. 977 (Theerdestillation).

Erzeugniss. *Pikrinsäure.* Dieselbe bildet gelbe Krystallblättchen, die sich in reinem und angesäuertem Wasser vollständig lösen sollen. — Der Pikrinsäure sind oft, theils von der Bereitung herrührend, theils absichtlich fremde Substanzen beigemischt: harzartige Körper, Oxalsäure, Salpeter, Glaubersalz, Zucker. Die harzigen Substanzen bleiben beim Behandeln mit schwach angesäuertem Wasser ungelöst. Oxalsäure ist in gewöhnlicher Weise aufzufinden; Salpeter und Glaubersalz bleiben beim Behandeln mit heissem Alkohol ungelöst; um Zucker zu finden, löst man in Wasser, sättigt mit Kaliumcarbonat, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein und nimmt den Zucker in heissem Alkohol auf. Der Farbstoff ist durch Probefärben zu prüfen.

Verhalten auf der Faser. Von dieser wird der Farbstoff durch Wasser, Seifenlösung oder Ammoniak mit gelber Farbe abgezogen. Beim Erwärmen mit Wasser und Cyankalium entsteht eine rothbraune Färbung (Isopurpursäure).

Victoriaorange (Dinitrokresolammon). Dasselbe bildet ein rothes Pulver, das sich in Wasser mit hochgelber Farbe löst. Salzsäure oder Salpetersäure entfärbt die Lösungen und es entsteht ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Natriumhydroxyd und Ammoniak verändern die Lösungen nicht; Zinnchlorür erzeugt einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag; Chlorkalk entfärbt beim Kochen allmälig.

Verhalten auf der Faser. Von dieser wird der Farbstoff durch Wasser abgezogen; Salzsäure entfärbt die Flüssigkeit, ist sie nicht zu verdünnt, so entsteht eine Trübung von ausgeschiedenem Dinitrokresol. Durch Salzsäure wird auch der Stoff beinahe entfärbt, er wird aber beim Waschen wieder orangegelb.

Corallin. Man unterscheidet zwischen gelbem und rothem Corallin.

Gelbes Corallin löst sich in Alkohol mit orangegelber Farbe; Salzsäure erzeugt eine Trübung; durch Natriumhydroxyd oder Ammoniak wird die Lösung rosafarbig; Zinnchlorür liefert einen gelben Niederschlag; Chlorkalk entfärbt allmälig, indem ein gelber Niederschlag entsteht.

Rothes Corallin löst sich in Wasser mit rother Farbe; Salzsäure erzeugt einen orangefarbigen Niederschlag; Natriumhydroxyd und Ammoniak verändern die Lösung nicht; durch Zinnchlorür wird ein orangefarbiger Niederschlag gebildet; Chlorkalk entfärbt allmälig.

Nicht selten enthält das Corallin beträchtliche Mengen von mineralischen Beimengungen, namentlich von Natriumcarbonat; ihre Quantität ist durch Veraschung zu ermitteln. Die Farbstoffbestimmung wird durch Probefärben vorgenommen.

Verhalten auf der Faser. Die mit rothem Corallin erzeugten Farben sind ausserordentlich unbeständig. Wasser zieht den Farbstoff

ab; Säuren machen gelb. Das gelbe Corallin liefert beständigere Farben; durch alkalische Flüssigkeiten wird die gelbe Farbe des Stoffes in Roth umgewandelt.

Eosin. Rohstoff. *Resorcin.* Dasselbe soll rein sein, namentlich keine harzigen Substanzen, kein Thioresorcin und kein Phenol enthalten. Man prüft auf dieses und bestimmt ausserdem den Schmelzpunkt. Wird reines Resorcin destillirt, so geht zunächst Wasser, dann Phenol, nachher reines Resorcin über.

Phtalsäureanhydrid soll ebenfalls rein und frei von Phtalsäure sein. Man prüft den Schmelzpunkt und die Löslichkeit in Benzol (soll sich klar lösen).

Erzeugniss. *Eosin* (das Kalium- oder Natriumsalz vom Tetrabromfluoresceïn). Dasselbe kommt als braunrothes Pulver in den Handel. Es löst sich in Wasser mit rother Farbe; die Lösung zeigt grüne Fluorescenz. Salzsäure macht die Lösung gelb und erzeugt einen gelben Niederschlag, auf Zusatz von Natriumhydroxyd oder Ammoniak wird die Lösung rosafarbig und stark fluorescirend. Zinnchlorür erzeugt einen hell orangefarbigen Niederschlag; Chlorkalk entfärbt die Lösungen beim Erwärmen. — Der Farbstoffgehalt wird durch Probefärben oder Druckproben ermittelt.

Verhalten auf der Faser. Von dieser wird der Farbstoff durch Wasser abgezogen; die wässerige Lösung fluorescirt; die Fluorescenz verschwindet nicht durch Zusatz von Alkalien, wohl aber von Salzsäure.

In der alkalischen Lösung färbt sich Wolle direct rosa, lässt aber beim Waschen den Farbstoff wieder fallen; in der salzsauren gelbroth, beim Waschen geht die Farbe in Rosa über. Alkohol zieht den Farbstoff ab und liefert eine fluorescirende Lösung; durch Natriumhydroxyd entsteht eine rosa gefärbte Flüssigkeit (fluorescirend); Salzsäure macht gelblich; Chlorkalk entfärbt ihn beim Erwärmen.

Tetrajodfluoresceïn-Natrium. Dasselbe löst sich leicht in Wasser mit rother Farbe, die Lösung fluorescirt nicht. Mit Alkohol entsteht eine fluorescirende Lösung; Salzsäure erzeugt einen orangerothen, Zinnchlorür einen rothen Niederschlag. Natriumhydroxyd und Ammoniak bewirken keine Veränderung. Chlorkalk entfärbt beim Erwärmen. Mit Schwefelsäure erhitzt findet Jodsublimation statt. Färbt blauer als Tetrabromfluoresceïn. — Die Werthbestimmung geschieht durch Probefärben.

Verhalten auf der Faser. Von dieser wird der Farbstoff von Wasser mit Rosafarbe abgezogen; durch Säuren wird der wässerige Auszug entfärbt. Natriumhydroxyd zieht mit Rosafarbe ab, Alkohol ebenfalls; letzterer Auszug besitzt schwache Fluorescenz. Salzsäure macht

gelblich und entfärbt nach und nach beinahe vollständig; ebenso eine Mischung aus gleichen Theilen Zinnchlorür, Salzsäure und Wasser. Chlorkalk entfärbt allmälig.

Safrosin (Natriumsalz von Bromnitrofluoresceïn). Dasselbe löst sich in Wasser mit rother Farbe (fluorescirend); Salzsäure erzeugt in der Lösung einen gelbbraunen Niederschlag; Natriumhydroxyd macht die Farbe der Lösungen dunkler, ins Bräunliche ziehend (verdünnte alkalische Lösungen zeigen prachtvolle Fluorescenz); Ammoniak verändert wenig; Zinnchlorür liefert einen hellrothen Niederschlag; Chlorkalk entfärbt allmälig, färbt blauer als Tetrabrom- und als Tetrajodfluoresceïn.

Verhalten auf der Faser. Von dieser wird durch Wasser nur wenig Farbstoff abgezogen; mit Alkohol dagegen entsteht ein rosa gefärbter, stark fluorescirender Auszug. Salzsäure entfärbt rasch; desgleichen eine Mischung aus gleichen Theilen Salzsäure, Zinnchlorür und Wasser. Natriumhydroxyd bewirkt keine Veränderung; Chlorkalk entfärbt allmälig.

Aethyl- oder Methyleosin (Primrose u. s. w.). Dasselbe löst sich in Alkohol mit rother Farbe und prachtvoll gelbgrüner Fluorescenz; Salzsäure bewirkt in der alkoholischen Lösung einen scharlachrothen Niederschlag; Natriumhydroxyd und Ammoniak verändern die Lösungen nicht. Mit Zinnchlorür bildet sich ein orangerother Niederschlag. Chlorkalk entfärbt beim Erwärmen.

Verhalten auf der Faser. Von dieser wird der Farbstoff durch Wasser nicht abgezogen, wohl aber liefert Alkohol, namentlich beim Erwärmen, eine stark fluorescirende, rosafarbige Flüssigkeit. Salzsäure, eine Mischung aus gleichen Theilen Zinnchlorür, Salzsäure und Wasser machen die Faser hell bräunlichgelb. Natriumhydroxyd bewirkt keine Veränderung des Farbstoffes; Chlorkalk entfärbt ihn beim Erwärmen.

Coeruleïn. Dasselbe kommt als eine braune, dickliche Paste, die weder in Wasser noch in Alkohol löslich ist, in den Handel. Von Natriumhydroxyd wird Coeruleïn mit grüner Farbe gelöst, ein Ueberschuss des Lösungsmittels erzeugt einen Niederschlag; Ammoniak löst mit grüner Farbe. Salzsäure, Essigsäure und Zinnchlorür verändern den Farbstoff nicht. Chlorkalk entfärbt rasch. — Die Werthbestimmung geschieht durch Ermittelung des Trockengehaltes und durch Vornahme von vergleichenden Druck- oder Färbeproben.

Verhalten auf der Faser. Diese wird durch heisses Wasser und kochende Seifenlösung nicht verändert; Salzsäure ist ohne Einwirkung. Natriumhydroxyd verändert nicht oder zieht nur wenig Farbstoff mit grüner Farbe ab. Von einer Mischung, bestehend aus gleichen Theilen Zinnchlorür, Salzsäure und Wasser, wird etwas Farbstoff mit Rosafarbe abgezogen; der Stoff selbst wird braun, nimmt aber beim Waschen wieder grüne Farbe an. Chlorkalk entfärbt ziemlich rasch.

Anhang. Unter den Bezeichnungen *Nopalin*, *Ecarlate*, *Kaiserroth* u. s. w. kommen Farbdroguen in den Handel, welche wesentlich eine Mischung von Bromnitrofluoresceïnnatrium mit Binitronaphtol darstellen. — *Coccin* ist eine Mischung von Bromnitrofluoresceïnnatrium mit Aurantia. — *Phloxin*, *Bengalin*, *Cyanosin* sind den Eosinen ähnliche Farbstoffe und zeigen gegen Reagentien ein verwandtes Verhalten. Phloxin färbt ungefähr in derselben Nuance wie Tetrajodfluoresceïn, Bengalin färbt blauer; Cyanosin blauer als Primrose.

Naphtalinfarben.

Magdalaroth. Dasselbe stellt ein schwarzbraunes, krystallinisches Pulver dar, das sich in heissem Wasser und in Alkohol löst. Die alkoholischen Lösungen zeigen eine charakteristische Fluorescenz. Es ist durch Probefärben zu untersuchen.

Verhalten auf der Faser. Auf dieser ist der Farbstoff im Allgemeinen gegen Einwirkung von Reagentien widerstandsfähiger als Anilinfarben.

Naphtalingelb (Martiusgelb, Binitronaphtol). Dasselbe kommt als gelbes, krystallinisches Pulver in den Handel (Calcium- oder Natriumsalz des Binitronaphtols). Das Färbevermögen wird durch vergleichende Versuche ermittelt.

Verhalten auf der Faser. Von dieser wird der Farbstoff durch Wasser abgezogen; die erhaltene Lösung wird durch Salzsäure hellgelb, beinahe entfärbt. Die Sulfosäure des Binitronaphtols, resp. deren Natriumsalz (Säuregelb), wird ebenfalls als Farbstoff benutzt und ist in seinen Eigenschaften dem Martiusgelb sehr ähnlich.

Anthracenfarbstoffe.

Alizarinroth (Alizarin). **Uebersicht.** Man unterwirft in dieser Industrie von den Rohstoffen das Anthracen und das sogenannte Oleum (rauchende Schwefelsäure), von den Erzeugnissen das Alizarin einer regelmässigen Controle. Im Betriebe hat man das „Chinon“ (Anthrachinon) und die Oxydationsflüssigkeit (wässerige Lösung von Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure) zu prüfen.

Rohstoff. *Rohanthracen.* Die Bestimmung seines Gehaltes an Anthracen findet sich Seite 978 (Verarbeitung des Steinkohlentheers).

Oleum. Das sogenannte concentrirte Oleum wird auf gewöhnlichem acidimetrischen Wege bestimmt (s. S. 442). Um nicht dadurch, dass das stark hygroskopische Anhydrid zwischen dem Probeziehen und Abwägen Wasser anzieht, einen Fehler zu erhalten, kann man in nachstehender Weise verfahren. Die zu prüfende Säure wird nach dem Schmelzen durch Umrühren oder Schütteln oder Uebergiessen in ein anderes trocknes Gefäss in eine homogene Flüssigkeit verwandelt; hierauf bringt man in dieselbe eine Capillarpipette von bekanntem Gewicht, schmilzt sie, nachdem sie eine gewisse Menge der Säure aufgenommen, an beiden Enden zu und bestimmt ihr Gewicht. Die Pipette mit Inhalt wird nun mit etwas Wasser in eine Flasche gegeben und letztere mit einem gut schliessenden Glasstöpsel verschlossen. Durch heftiges Schütteln zerbricht man die Pipette und titrirt, nachdem alle Nebel in der Flasche verschwunden sind, die vorhandene saure Flüssigkeit auf gewöhnlichem Wege. Um aus dem gefundenen Gehalte die Zusammensetzung des untersuchten Oleums rasch zu ermitteln, dient die auf S. 443 (Schwefeltrioxyd) gegebene Tabelle.

Kaliumpyrochromat. Man prüft (beziehungsweise die Chromsäure) auf maassanalytischem Wege (durch Titration mit einem Eisenoxydulsalze).

Betrieb. *Anthrachinon.* Dieses wird auf seinen Schmelzpunkt geprüft, der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung unterworfen (genau wie bei Bestimmung des Anthracengehaltes im Rohanthracen ausgeführt, s. S. 981), und auf seinen Aschengehalt geprüft. Endlich müssen Probeschmelzen (Umwandeln des Anthrachinons in Sulfosäure und darauf folgendes Behandeln der Natriumsalze mit Natriumhydroxyd) vorgenommen werden.

Erzeugniss. *Alizarinroth.* Der Farbstoff oder die Farbstoffgemische kommen als Pasten von gelblicher Farbe mit 10 bis 25 Proc. (auch höherem) Trockengehalt in den Handel. In vereinzelten Fällen werden auch stärker concentrirte Pasten hergestellt. Man unterscheidet die verschiedenen Sorten meistens als „blaustichige“ und „gelbstichige“. Erstere enthalten als färbenden Bestandtheil hauptsächlich Alizarin, die letzteren namentlich Flavopurpurin oder Anthrapurpurin, vielfach auch Gemische von beiden. Ein gutes Product darf nicht schnell absetzen, und wenn sich bei längerem ruhigem Stehen ein Niederschlag gebildet hat, soll man durch Schütteln oder Umrühren leicht wieder eine gleichmässige Suspension erhalten können. Bringt man eine Probe auf ein Filter, so wird die durchlaufende Flüssigkeit hellgelbe Farbe und ganz schwach saure Reaction besitzen. Bei geringen Sorten ist das Filtrat nicht selten braun oder gar bläulich gefärbt. In Sodalösung soll sich die Paste vollständig lösen; etwa vorhandenes

Chinon, Monoxyanthrachinon werden von Natriumcarbonat nicht aufgenommen. Durch Filtration können letztere von den in Lösung gegangenen Bestandtheilen getrennt werden. — Die „Blaustich"-Alizarinsorten besitzen meistens eine dunklere Farbe, als die „Gelbstich"-Marken. Sehr sicher und einfach ist der Unterschied beim Probefärben (siehe unten) zu entdecken; im Uebrigen ist auch das Verhalten gegen Alkalien ein charakteristisches: Alizarin löst sich in Kali- oder Natronlauge mit blauvioletter Farbe, Anthrapurpurin mit violetter Farbe (mehr roth als Alizarin), Flavopurpurin mit Purpurfarbe, mehr roth als Anthrapurpurin (nicht so roth wie Purpurin). — In concentrirter reiner (salpetersäurefreier) Schwefelsäure löst sich Anthrapurpurin mit rothbrauner, Flavopurpurin mit rothvioletter Farbe.

Zur Erkennung der einzelnen Bestandtheile in Gemischen dieser drei Farbstoffe führt nach Schunk und Römer fractionirte Sublimation. Das Gemenge wird zwischen zwei, durch einen wenige Millimeter dicken Bleiring, getrennten Glasplatten im Luftbade erhitzt. Hält man die Temperatur unter 160°, so sublimirt nur Alizarin. In dem über 170° entstehenden Sublimat sind Isopurpurin und Flavopurpurin unter dem Mikroskop leicht zu erkennen. Ersteres sublimirt in derben, wohl ausgebildeten Krystallen, Flavopurpurin in feinen rothgelben Nädelchen. In Benzol ist Isopurpurin fast unlöslich, Flavopurpurin leicht löslich.

In Gemischen von Alizarin, Anthrapurpurin und Flavopurpurin wird der Alizaringehalt nach Schunk und Römer in folgender Weise ermittelt. Man erhitzt einen gewogenen Theil des trocknen Gemisches andauernd zwischen zwei durch einen Bleiring getrennten Glasplatten im Luftbade auf circa 140°. Von Zeit zu Zeit wird das Sublimat von der oberen Glasplatte entfernt und so lange von Neuem erwärmt, bis keine Spur desselben mehr entsteht. Der Rückstand wird gewogen. Der Gewichtsverlust entspricht dem Alizaringehalt.

Farbstoffbestimmung. Neben dem Trockengehalt ermittelt man die Färbekraft (Probefärben).

Um den Trockengehalt zu bestimmen, bringt man eine abgewogene Menge der gut gemischten Paste in eine gewogene Schale oder auf ein gewogenes Uhrglas und erwärmt im Luftbade bei etwa 105° bis zu constantem Gewichte. War die Paste schlecht ausgewaschen, so bildet sich an der Wandung des Uhrglases ein Salzrand. Die trockne Masse soll hellgelb und nicht dunkelbraun sein und soll nicht mehr als 1 Proc. Asche enthalten. In der Asche soll vor Allem kein Eisen und kein Kalk zugegen sein, etwas Natriumchlorid oder Natriumsulfat wird man wohl immer finden. Die Veraschung führt man zweckmässig unter Zusatz von etwas Salpetersäure aus. Da im Trockenrückstande neben den färbenden Bestandtheilen noch andere Substanzen: Oxyanthrachinon, Anthraflavinsäure, Isoanthraflavinsäure u. s. w., zugegen sein können, so muss noch ein Probefärben ausgeführt werden. — Diejenige Paste, welche

bei niedrigstem Trockengehalte das grösste Färbevermögen zeigt (dieselbe Reinheit der Nuance vorausgesetzt), ist die bessere. — Der Färber beschränkt sich meist auf Probefärben, obwohl eine Bestimmung des Trockengehaltes für die wahre Werthermittelung unentbehrlich ist.

Das Probefärben wird ungefähr in derselben Weise vorgenommen wie beim Krapp. Man wägt etwa 0,5 g der zu prüfenden Paste ab und setzt zu dem Färbebade zweckmässig kleine Mengen von sogenanntem „Türkischrothöl" und essigsaurem Kalk, und ferner eine bestimmte Menge, z. B. $^1/_2$ Liter, destillirtes Wasser. Farben für Druckproben werden nach den verschiedensten Recepten dargestellt, z. B.: 100 g Tragantschleim (etwa 60 bis 65 g in 1 Liter Wasser), 100 g Wasser, 25 g Aluminiumacetat (10° B.), 5 g Calciumacetat (10 bis 12° B.), 5 g Essigsäure, 80 g Alizarinpaste. Man druckt die Farbe auf, dämpft etwa $^3/_4$ Stunden in einem Dampfkasten oder auf der Dampfpfeife und wäscht nachher. Manchmal muss man auch gewisse Schönungsoperationen (mit Seifenbädern u. s. w.) vornehmen.

Verhalten des Farbstoffs auf der Faser. Stoffe und Garne, welche mit künstlichem Alizarin (beziehungsweise Anthrapurpurin, Flavopurpurin) gefärbt oder bedruckt sind, verhalten sich gegen Reagentien wie die mit Krapp gefärbten (siehe S. 965). Die durch Kochen mit Aluminiumsulfat erhaltenen Lösungen zeigen jedoch keine Fluorescenz. Die verschiedenen Purpurine (Purpurin, Anthrapurpurin und Flavopurpurin) zeigen ferner ein charakteristisches Verhalten gegen eine natriumhydrathaltige Lösung von Kaliumferricyanid. Bringt man den gefärbten oder bedruckten Stoff einige Zeit in eine solche Lösung, so bleiben die Lacke von Flavopurpurin unverändert; der Eisenlack von Anthrapurpurin wird zerstört, der Thonerdelack nicht, und vom Purpurin ist sowohl der Eisen- als der Thonerdelack zerstört. Die Alizarinlacke widerstehen der Einwirkung dieses Reagenses.

Alizarinorange (Mononitroalizarin). **Rohstoff.** *Alizarin.* Dieses soll möglichst rein, frei von Anthrapurpurin und Flavopurpurin, sein.

Erzeugniss. Das Handelsproduct stellt eine Paste von hellgelber Farbe dar; bei ruhigem Stehen scheidet sich der Farbstoff am Boden des Gefässes ab; ein gutes Product soll durch Schütteln wieder rasch in eine gleichmässige Mischung übergeführt werden können. Von Natriumcarbonatlösung und von Natriumhydroxydlösung wird Alizarinorange mit gelbrother resp. rother Farbe gelöst, durch einen Ueberschuss von Natriumhydratlösung vollständig gefällt. Sind harzige Substanzen oder nicht angegriffenes Alizarin zugegen, so bleiben sie in der alkalischen Lösung und können somit im Filtrat nachgewiesen werden. Mit Thonerde gebeizte Stoffe werden von Mononitroalizarin orangegelb gefärbt.

Wasserbestimmung. Zur Ermittelung des Trockengehaltes wird eine bestimmte Menge der zu prüfenden Substanz in einem gewogenen

Porcellanschälchen oder Uhrglase im Luftbade auf etwa 105° erwärmt bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

Aschengehalt. Diesen findet man durch Glühen des gewonnenen Trockenrückstandes.

Färbekraft. Hierzu werden vergleichende Färbe- oder Druckproben vorgenommen.

Verhalten auf der Faser. Der Farbstoff wird durch Behandlung mit Seifenlösung lebhafter, Ammoniak- oder Natriumhydroxydlösung zieht ihn mit röthlichgelber Farbe ab, durch Salzsäure oder durch ein Mischung von gleichen Theilen Salzsäure, Zinnsalz und Wasser, oder durch Aluminiumsulfatlösung wird er mit gelblicher Farbe abgezogen. Chlorkalk bewirkt keine Veränderung an ihm.

Alizarinblau. Dasselbe stellt eine bräunlich-violette Paste von etwa 10 Proc. Trockengehalt dar. In Alkalien ist der Farbstoff mit grünlich-blauer Farbe löslich; die Lösungen zersetzen sich aber bald; ein Ueberschuss von Alkali fällt die Salze des Alizarinblaues. Von Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure) wird er rothbraun gefärbt. In alkalischen Lösungen lässt sich der Farbstoff ähnlich wie Indigo reduciren. Eisenoxyd Thonerde und Chromoxyd liefern mit dem Farbstoffe blaue, beziehungsweise röthlichblaue oder blauviolette Lacke. — Man prüft ihn auf sein Färbevermögen und bestimmt den Trockenrückstand.

Wassergehalt. Um diesen zu ermitteln, erwärmt man etwa 10 g der zu prüfenden Paste in einem gewogenen Porcellanschälchen auf 105° bis zu constantem Gewichte.

Färbekraft. Diese wird durch Vornahme von vergleichenden Druckproben ermittelt.

Verhalten auf der Faser. Der Einwirkung von Seifenlösung, Sodalösung und Chlorkalklösung widersteht der Farbstoff sehr gut. Durch Natriumhydroxydlösung oder alkalische Erden wird die Farbe ins Grünliche gezogen; Säuren (Salzsäure, Citronensäure, Mischungen von gleichen Theilen Salzsäure, Zinnsalz und Wasser) bewirken eine mehr ins Violette stechende Färbung.

XX.

Thonwaaren.

Uebersicht. Der Begriff „Thonwaaren" umfasst eine ganze Reihe Fabrikate vom echten Porcellan bis herab zum ordinären Mauerziegel, die in Aussehen, Eigenschaften und Herstellung die allergrössten Verschiedenheiten zeigen. Allen aber ist gemeinsam, dass ihre Grundsubstanz Thon oder doch wenigstens ein thonhaltiges Material ist, welches durch geeignete Vorbereitung, Zusätze, Formung, Trocknung und Brand die dem Zwecke entsprechenden Eigenschaften erhält.

Das Rohmaterial, der Thon, ist im Wesentlichen ein Gemenge verschiedener Silicate mit Quarzsand und Sand, entstanden durch Verwitterung, d. i. durch die Atmosphärilien hervorgebrachte mechanische und chemische Zersetzung in der Natur auftretender Thonerdegesteine, unter denen obenan stehen die Feldspathgesteine und die Thonschiefer.

Die daraus hergestellten Thonwaaren werden nach Knapp's Vorgange gegenwärtig allgemein nach der inneren Beschaffenheit ihres Scherbens eingetheilt in dichte, d. h. solche mit „geflossenen" Scherben (echtes oder hartes Porcellan, Frittenporcellan, Steingut, Klinker), und in poröse Thonwaaren, d. h. solche mit „nicht geflossenen" Scherben (feine und ordinäre Fayence, Töpferwaare, Tabackpfeifen, Terracotta, Schmelztiegel, feuerfeste Steine, Mauersteine und Dachziegel).

Fasst man den Betrieb, die Processe, näher ins Auge, durch welche die ebengenannten Thonwaaren erzeugt werden, so ergiebt sich, dass sie wesentlich mechanischer Natur sind und auf geeignete Vorbereitung und Formung eines an sich geeigneten Rohmaterials hinauskommen, bis auf den Brand, welcher allerdings auch tief eingreifende chemische Veränderungen der geformten Masse durch Einwirkung der Substanzen auf einander und der Feuergase auf diese hervorbringt.

Mehr als andere Fabrikationen ist die Thonwaarenindustrie daher auf Verwendung eines passenden Rohstoffes für den bestimmten Zweck angewiesen, da es den mechanischen Vorbereitungen nicht gelingt, oder doch nur mit, dem Werthe der herzustellenden Producte weit übersteigenden, Kosten gelingen würde, aus einem ungeeigneten Thonmaterial ein für bestimmten Zweck geeignetes herzustellen. Mehr als bei anderen Industrien bedarf es hier der sorgfältigen Auswahl und Prüfung des Rohstoffes, wozu dann die richtige Leitung des Brandes kommt, um das gewünschte Product in möglichst hoher Qualität zu erzielen.

Hieraus folgt, dass die chemisch-technische Analyse ihr Augenmerk hauptsächlich zu richten hat:

1. auf Ermittelung der Zusammensetzung der Rohstoffe, d. i. der Thone und der etwa benutzten Zusätze (Rohstoff);
2. auf die Untersuchung der Vorgänge beim Thonwaarenbrande (Betrieb), während mehr in den Hintergrund tritt
3. die Untersuchung der Zwischenproducte (Massen, Glasuren) und der Endproducte (Erzeugniss).

Rohstoff (Thon). Allgemeines. Reiner Thon ist kieselsaures Aluminiumhydroxyd und besteht nach Forchhammer aus $2\,Al_2O_3 . 3\,SiO_3, 6\,H_2O$, nach Fresenius $Al_2O_3, 3\,SiO_3, 2\,H_2O$, nach Brongniart, Malaguti, Bischof $3\,Al_2O_3, 4\,SiO_3, 6\,H_2O$. Der Thon, wie er in der Thonwaarenindustrie benutzt wird, besteht immer aus einem mechanischen Gemenge verschiedener Verbindungen; neben dem Thonerdesilicat enthält er Reste unzersetzten Gesteins, ferner auch Quarzsand, Sand, Silicate der Erden, Alkalien, des Eisens, kohlige Substanzen, Schwefelkies etc. Diese verschiedene Zusammensetzung hängt innig mit seiner Bildungsweise und Lagerung zusammen. Durch Zersetzung feldspathiger Gesteine (Granit, Gneis, Glimmer- und Thonschiefer etc.) entstanden, kann er an ursprünglicher Lagerstätte liegen und wird in diesem Falle stets einen höheren Grad von Reinheit zeigen; oder er kann von dieser durch Wasserfluthen fortgeschwemmt sein, in welchem Falle er sich unterwegs mit allerhand anderen Stoffen vermischt hat. Man trennt daher mit Recht die primären Thone von den secundären oder aufgeschwemmten und rechnet zu jenen die Kaoline oder Porcellanthone, das Rohmaterial für die Porcellanfabrikation, zu diesen alle anderen verschieden reinen und verschieden beschaffenen Thone von dem noch feuerfesten Pfeifen- und Töpferthon bis herab zum Thonmergel und sandigen Lehm, dessen Gehalt an Kalk, Sand und sonstigen Stoffen ihn selbst zur Ziegelfabrikation unbrauchbar macht.

Senft hat neuerlich für die so sehr verschiedenen und abweichend benannten Thonarten eine Nomenclatur vorgeschlagen und sie unterschieden als:

1. Kaolin oder Porcellanerde: eisenfrei, zusammenfrittend, nicht schmelzbar;

2. Pfeifenthon oder Walkererde: eisenhaltig (bis 9 Proc.), wenig oder nicht schmelzbar;
3. gemeiner oder Töpferthon: eisenhaltig (über 9 Proc.), schmelzend, verglasend;
4. kalkfreie Thone: a) ohne vegetabilische Zersetzungsproducte, weiss bis dunkelbraun, nicht sich weissbrennend, mit Aetzkali gekocht eine braune Lösung gebend: α) Kochsalzthon, β) Alaunthon, γ) Eisenvitriolthon, δ) Gypsthon oder Gypsmergel, ε) Quarzmehl oder Quarzsand (Kieselthon, Löss, Lehm, Letten); — b) mit vegetabilen Zersetzungsproducten, grau bis braunschwarz, sich braun- bis rothbrennend: α) humushaltiger Thon, β) Kohlenletten;
5. kalkhaltige Thone: lufttrocken, mit Säuren stets aufbrausend, aber nicht immer frisch und grubenfeucht, weil dann der Kalk manchmal mit Quell- oder Torfsäure verbunden ist, die sich an der Luft rasch in Kohlensäure verwandelt. Der Kalk tritt vermischt auf mit allen unter 4. genannten Thonen, als: α) Mergel, innige gleichmässige, durch Schlämmen nicht trennbare, in der ganzen Masse mit Säuren aufbrausende Mischung von Thon, Löss, Lehm oder Letten mit Kalk; entweder Thongehalt vorherrschend: Thonmergel, oder Kalkgehalt: Kalkmergel; β) ungleichmässige Mischung von Thonsubstanz mit Kalktheilen: kalkiger Thon, Löss, Lehm, Letten; alle kalkhaltigen Thone können humos oder kohlig sein.

Alle die genannten Thone sind mehr oder minder innige Gemenge der in ihrem Verhalten ausserordentlich abweichenden chemischen Verbindungen. Die chemische Analyse hat zu ermitteln die Qualität und Quantität aller Haupt-, Neben- und accessorischen Bestandtheile; sie ist also zunächst eine Elementaranalyse, welche bezweckt, den Bestand des Materials in Gestalt der Mengen der Einzelkörper, Thonsubstanz, Kieselsäure, Calcium, Magnesium, Eisen, Kalium, Natrium u. s. w., anzugeben. Aber die blosse Ermittelung dieser Gewichtsmengen genügt nicht, weil man es hier nicht mit einer chemischen Verbindung von constanter Zusammensetzung, sondern mit einem Gemenge total verschiedener chemischer Verbindungen zu thun hat, welche ungemein abweichen in ihren Eigenschaften und daher die Eigenschaften des Thones in hohem Grade beeinflussen. Die Untersuchung hat deshalb die zweite Aufgabe, die verschiedenen Gemengtheile zu isoliren und die relativen Mengen derselben zu bestimmen. Diese Isolation muss möglichst in der Weise geschehen, dass die Gemengtheile noch in der Zusammensetzung verbleiben, wie sie in dem Thongemenge auftreten; denn nur hierdurch wird ein Einblick in die Constitution gewonnen, welche Aufklärung darüber giebt, weshalb zwei Thone von gleicher elementarer chemischer Zusammensetzung bei der Verarbeitung ein so ganz abweichendes Verhalten geben. Die Isolirung der Thoncomponenten ist daher zunächst eine mechanische, ohne Eingriffe in den chemischen Bestand der einzelnen Gemengtheile, und

kann auf trocknem und auf nassem Wege erfolgen, auf letzterem durch die sogenannte Schlämmanalyse.

Alle Thonwaaren unterliegen einem Brennprocess bei mehr oder weniger hohen Hitzegraden; durch diesen erlangen sie erst die Eigenschaften, die sie zum Gebrauche befähigen. Das Verhalten des Thones in der Hitze ist also für die Kenntniss des Rohstoffes von höchster Wichtigkeit, es gestattet ein Urtheil, ob und inwieweit derselbe zur Herstellung bestimmter Thonwaaren überhaupt brauchbar, beziehungsweise welche Hitzegrade am zweckmässigsten für den Brand anzuwenden sind. Die Thonuntersuchung muss sich daher noch erstrecken auf das Verhalten des Thonmaterials zum Feuer, sie muss auch eine pyrometrische sein.

Endlich kommen für die mechanische Bearbeitung und den Brand noch gewisse physikalische Eigenschaften des Thones in Betracht, auf welche sich die Prüfung erstrecken muss, und zwar: die Structur, Homogenität, Verhalten zu Wasser und zu Lösungen, Plasticität und Schwindung, Farbe.

Eine solche Rohmaterialuntersuchung allein reicht indess nicht aus, vielmehr kommt es darauf an zu erfahren, welche Aenderung in der Zusammensetzung der Rohstoff bei gewissen Vorbereitungsprocessen, z. B. Faulen, Auswintern, erfahren hat; hierdurch erhält die Fabrikation Winke, in welcher Weise das Verfahren und die Dauer der Processe abzuändern sei.

Die Thonanalyse in diesen verschiedenen Richtungen (als mechanische, pyrometrische und chemische) ist namentlich durch Brongniart, Malaguti, Forchhammer, Salvétat an den Porcellanthonen, durch Fresenius, Bischof, Richters an den feuerfesten, plastischen Thonen, durch Seger, Aron u. A. an den Ziegelthonen ausgebildet worden. Die mechanische oder Schlämmanalyse wurde durch Erfindung neuer Schlämmapparate von Bennigsen-Förder, Fr. Schulze, Nobel, E. Schöne vervollkommnet. Eine planvolle pyrometrische Untersuchung wird ermöglicht durch die Methoden von Otto, Richters, ganz besonders von Bischof.

Entnahme der Probe. Die sehr wechselnde Zusammensetzung verschiedener Schichten selbst ein und desselben Thonlagers macht die sorgfältige Entnahme einer Durchschnittsprobe unbedingt erforderlich. Hierbei wird es bei edleren Thonen stets nothwendig, jede der Schichten für sich der Untersuchung zu unterwerfen, um ein deutliches Bild über Eigenschaften des Materials und dessen Brauchbarkeit zu erhalten; bei ordinären Ziegelthonen wird recht wohl eine Mischung analysirt werden können. Uebrigens gelten bezüglich des Probenehmens die bei dem Eisen (S. 174) genannten allgemeinen Gesichtspunkte.

A. Mechanische Thonanalyse. *Uebersicht.* Die mechanische Trennung der Thongemengtheile erfolgt auf trocknem und nassem Wege. Auf trocknem Wege scheidet man die gröberen Theile von den feineren durch Siebe nach und nach von verschiedener Maschenweite. Hierdurch

ist aber nur eine Scheidung bis zu Körnern von 0,2 mm Durchmesser möglich; die weitere Trennung, welche immer nothwendig ist, da Thonsubstanz, Sand, Schluff etc. auch geringeren Durchmesser haben, kann nur auf nassem Wege durch die sogenannte Schlämmanalyse erfolgen, diese beruht auf der verschiedenen Fallgeschwindigkeit von im Wasser suspendirter Theilchen. Dieselbe kann erfolgen in stillstehendem oder in bewegtem Wasser; in jenem Falle hat das sich senkende Theilchen nur den hydrostatischen Auftrieb des Wassers zu überwinden, es ist eine Sedimentation; in diesem übt das emporstrebende bewegte Wasser gleichzeitig noch einen Stoss auf das sinkende Theilchen aus, den dasselbe ebenfalls zu überwinden hat, es ist ein eigentlicher Schlämmprocess. Uebrigens geht auch dieser Schlämmanalyse stets eine vorläufige Trennung der gröberen und feineren Gemengtheile durch Siebung voraus. Bei Thonproben ist die Mischung der verschiedenen Theile gewöhnlich eine so innige, dass man die Masse vorher längere Zeit unter Umrühren kochen muss. Erst dann wird sie auf das Sieb gebracht und nun so lange Wasser aufgegossen, bis dies klar durchläuft. Der verbleibende Rückstand ist darauf zu wägen; ist er erheblich und seine weitere Zersetzung erwünscht, so kann man dieselbe bewirken durch die von H. Müller construirten ineinandersetzbaren Siebe, deren oberstes 2 mm, das mittlere 1 mm, das untere 0,5 mm Maschenweite hat. Natürlich kann man diese auch sogleich zur bequemen Trennung benutzen und erhält dadurch vier verschiedene Korngruppen.

Schlämmanalyse. Es handelt sich hierbei zunächst darum, festzustellen, welche Grösse des Kornes die Schlämmproducte haben und bei welchem Wasserdrucke und welcher Stromgeschwindigkeit zu schlämmen ist. Beides muss sich aus der festzustellenden Differenz der zu trennenden Bestandtheile: Thonsubstanz, Schluff, Sand, ergeben. Da eine vollständige Abscheidung der Thonbestandtheile auf mechanischem Wege nicht zu erreichen ist, so wird es nur möglich sein, durch Uebereinkommen die Grenzen festzustellen, innerhalb welcher man die bei der Schlämmung erhaltenen Korngrössen als Thonsubstanz etc. ansprechen will.

Seger[1]) charakterisirt die Substanzen und ihre Korngrössen folgenderweise:

Thonsubstanz: höchste Plasticität, grösste Anziehungskraft für Wasser, ebenso Bindevermögen, bedeutendstes Schwinden und Reissen, Eintrocknung zu einer harten, mit dem Fingernagel polirbaren Masse. Specif. Gew. = 2,2.

Erhalten bei 0,20 mm Stromgeschwindigkeit per Secunde (mit Schöne's Schlämmapparat s. w. u.). Maximalkorngrösse 0,01 mm Durchmesser.

Schluff: geringere Plasticität, Masse kurz, keine Schwindung noch Reissen, Eintrocknung zu einer nicht harten, losen, porösen Masse

[1]) Notizbl. 1873, S. 107; 1874, S. 133.

(Pulver), welche durch Reiben mit dem Fingernagel matt und nicht polirbar wird. Specif. Gew. = 2,2 bis 2,6.

Erhalten bei 0,48 mm Stromgeschwindigkeit per Secunde Maximalkorngrösse 0,025 mm Durchmesser.

Staubsand: mit Wasser angerührt nichtplastisch, Masse beim Trocknen nicht mehr zusammenhängend, knirscht beim Reiben in einem Mörser, giebt aber zwischen den Fingern gerieben noch nicht das Gefühl des Körnigen. Specif. Gew. 2,6.

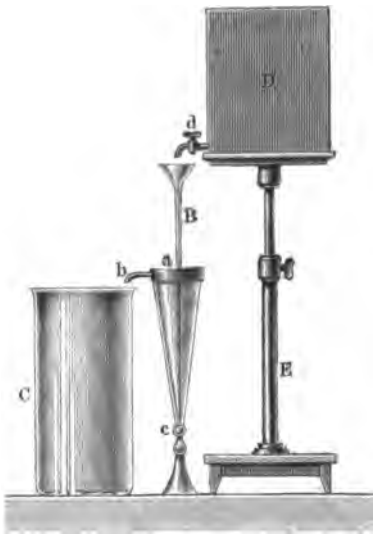
Erhalten bei 0,99 mm Stromgeschwindigkeit per Secunde Maximalkorngrösse 0,04 mm Durchmesser.

Feinsand: Korngrösse 0,04 bis 0,2 mm Durchmesser.

Grobsand: Korngrösse über 0,2 mm Durchmesser.

Die Sedimentation ist abhängig vom specifischen Gewichte, der Grösse und Gestalt des Kornes; diese bestimmen die Fallgeschwindigkeit d. i. die Zeit, während welcher die Theilchen einen bestimmten Fallraum durchsinken; Theilchen mit gleicher Fallgeschwindigkeit haben also einen gleichen „hydraulischen Werth". Die Aufgabe der Schlämmanalyse besteht daher nach E. Schöne darin, ein Gemenge verschiedener Stoffe in Gruppen zu zerlegen, welche gleichen hydraulischen Werth haben.

Fig. 175.



Gegenwärtig werden zur Ausführung der Schlämmanalyse zwei Apparate benutzt: derjenige von Fr. Schulze, welcher sich durch Einfachheit auszeichnet, und derjenige von E. Schöne, welcher sich mehr und mehr einbürgert.

1) Schlämmanalyse nach Fr. Schulze. *Der Apparat.* Der von Fr. Schulze construirte Schlämmapparat (Fig. 175)[1]) besteht aus einem Champagnerglase *a* von 7 cm Durchmesser an der Mündung und circa 20 cm Höhe, auf dessen Mündung ein 15 mm breiter Messingrand gekittet ist, der an der Seite ein etwas nach abwärts gerichtetes Abflussrohr *b* trägt. In dieses Glas ist ein Trichterrohr *B* eingesenkt, dessen Röhre 40 cm Länge und circa 7 mm Durchmesser, dessen Trichter 7 cm Durchmesser hat. Das Rohr läuft nach unten in eine Spitze mit 1,5 mm Durchmesser und endet noch einige Millimeter vom Boden des Glases *c*. Das Trichterrohr wird durch ein Stativ festgehalten. Auf

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 47, 241. W. Schütze, Notizbl. 1871, 307; 1872, 185.

einem ebensolchen *E* steht ein Wasserreservoir *D*, am besten aus Zinkblech angefertigt, von wenigstens 10 l Inhalt, und mit einem Hahn *d* versehen, unter welchem das Trichterrohr zu stehen kommt. Zum Auffangen der Flüssigkeit dient das Becherglas *C*.

Ausführung der Analyse. 30 *g* lufttrocknen Thones werden mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser in eine Porcellanschale gebracht unter Umrühren bis zu möglichst vollständiger Zertheilung der Masse etwa eine Stunde lang gekocht. Hierauf lässt man erkalten, giesst diese Schlämmflüssigkeit unter Nachspülen in das Schlämmglas *a* und lässt aus *D* Wasser hinzu, so dass der Trichter des Rohres *B* etwa zur Hälfte sich füllt; die Druckhöhe des Wassers, d. h. der Niveauunterschied der Flüssigkeit im Trichter und im Schlämmglase beträgt dann etwa 20 cm. Durch das einfliessende Wasser wird die Thonmasse aufgewühlt, die feinsten Theile schwimmen am weitesten oben, da das Schlämmwasser bei *c* die grösste Geschwindigkeit hat und diese nach oben zu abnimmt. Unten bei *c* bleiben gröbere Theile. Die feinsten Theile von nur geringem hydraulischen Werthe fliessen mit dem Wasser bei *b* ab in das Becherglas. Die Schlämmarbeit wird fortgesetzt, bis das Wasser bei *b* klar abfliesst. Hierauf nimmt man das Trichterrohr heraus, giesst die über dem Bodensatze des Glases noch stehende klare Flüssigkeit ebenfalls in das Becherglas, spült den Rückstand in eine Porcellanschale, trocknet, glüht und wägt ihn und bezeichnet ihn als Streusand.

Die Schlämmflüssigkeit in dem Becherglase bleibt wenigstens sechs Stunden stehen, worauf man die klare Flüssigkeit abgiesst und den Bodensatz wieder in den Schlämmapparat bringt, um den Schlämmprocess wie vorher, aber mit bedeutend geringerer Wassergeschwindigkeit zu beginnen. Diese geringere Geschwindigkeit erzielt man durch geringere Druckhöhe, andere dadurch, dass man den Wasserzufluss derart regelt, dass dies nur 5 bis 6 cm im Trichterrohre steht. Die Schlämmarbeit dauert wieder so lange, bis die Flüssigkeit bei *b* klar abläuft. Der im Glase verbleibende Rückstand wird wie vorher bestimmt und als Staubsand in Rechnung gesetzt, während man die Thonsubstanz aus dem Verlust erfährt, nachdem man eine besondere Probe lufttrocknen Thones anhaltend geglüht hat, um auch den Wassergehalt zu bestimmen. Dieserweise ergiebt sich dann die Zusammensetzung in Procenten: Streusand, Staubsand, Thon, Wasser.

W. Schütze empfiehlt mehrere Schlämmapparate Schulze's zu einem einzigen zu verbinden, um dadurch in einer Arbeit mehrere Schlämmproducte zu erhalten. Allerdings wird hierdurch der Apparat auch complicirter (Fig. 176 a. f. S.).

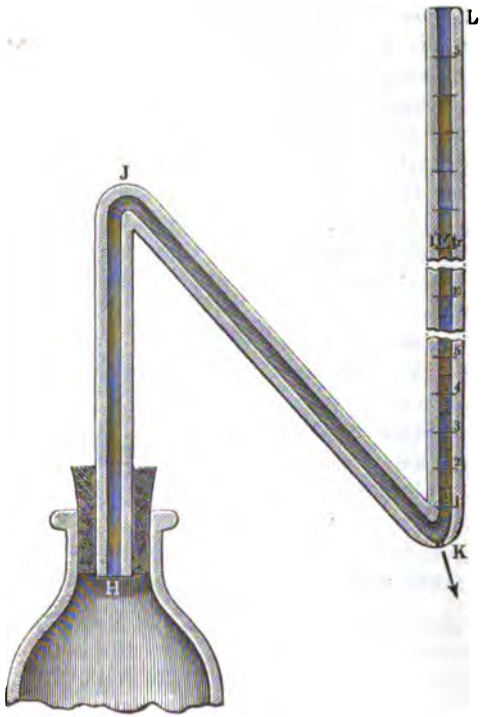
2) Schlämmanalyse nach E. Schöne. *Der Apparat.* Der wichtigste Theil des Schöne'schen Schlämmapparates [1]) ist der conische

[1]) E. Schöne, Ueber Schlämmanalyse und einen neuen Schlämmapparat, Berlin, W. Müller, 1867. W. Schütze, Notizbl. 1872, S. 188. Die obige Beschreibung folgt diesem.

Fig. 176.

Fig. 177.

Fig. 178.



cylindrische Schlämmtrichter, welcher in Fig. 177 versinnlicht ist und aus einem Stück *A* bis *G* besteht. Der Schlämmraum *BC* ist genau cylindrisch, hat 10 cm Länge und 5 cm Durchmesser; an ihn schliesst sich der 5 cm lange conische Theil *CD*, dessen unteres Ende *D* im Lichten nicht mehr als 5 mm, nicht weniger als 4 mm Durchmesser haben darf. Die Biegung *DEF* ist halbkreisförmig, ihr innerer Durchmesser beträgt ebenfalls 4 bis 5 mm.

Die Röhre *FG* reicht bis etwa dorthin, wo der cylindrische Theil des Trichters beginnt, und hat einen etwas grösseren Durchmesser; kleiner als 5 bis 4,5 mm im Lichten darf derselbe jedoch nicht sein. Von *B* an bis zum Halse *H* verengt sich der Trichter allmälig. Es ist gut, wenn der etwa 2 cm lange Hals cylindrisch ist; sein Durchmesser soll $1^1/_2$ bis 2 cm sein. Die Wandstärke des Trichters mag dieselbe sein wie bei den Trichtern des Nöbel'schen Apparats.

Werden diese Dimensionen innegehalten, so beträgt der Spitzenwinkel bei *D* etwa 5 bis 6 Grad. Derselbe ist von Schöne absichtlich so klein gewählt, damit die Verlangsamung des senkrecht aufsteigenden Wasserstromes sehr allmälig erfolge und dadurch die localen Strömungen, welche beim Nöbel'schen Apparat störend einwirkten, möglichst ausgeschlossen werden. In diesem conischen Theile erfolgt, wie beim Schulze'schen Champagnerglase, die Zerlegung der zu untersuchenden Substanz in ihre Bestandtheile nach deren hydraulischem Werthe. Im cylindrischen Raume bleibt (in allen Theilen desselben) die Stromgeschwindigkeit dieselbe. Da nun von der Geschwindigkeit des Wasserstromes in diesem Raume, dem weitesten Raume des Schlämmtrichters, der hydraulische Werth des abgeschlämmten Products abhängt, so bezeichnet Schöne denselben als „Schlämmraum". Der letztere ist 5 cm lang gewählt, damit der angewandte Strom hinreichend Gelegenheit habe, seine Wirkung auszuüben. Es ist nicht zu empfehlen, den Schlämmraum weiter zu wählen, weil namentlich bei sehr geringen Stromgeschwindigkeiten desto leichter locale Strömungen entstehen, je grösser der Durchmesser des Querschnittes ist. Oberhalb *B* verengt sich der Trichter; die Stromgeschwindigkeit nimmt also zu, und diejenigen Theile, welche bis *B* schwebend erhalten werden, werden daher aus dem Apparat durch die sogleich zu beschreibende Vorrichtung abgeführt werden.

In dem Halse des Trichters (Fig. 178) steckt mittelst eines Kautschukstopfens die an ihrem untern Ende Z-förmig gebogene Röhre *HJKL*. Dieselbe dient — und darin sowie in der äusserst zweckmässigen Form des Schlämmtrichters beruht der Hauptvorzug des Schöne'schen Apparats — gleichzeitig als Abflussröhre und als Druckmesser oder Piëzometer. Aus dem Stande des Wassers in diesem Rohre kann nämlich jederzeit die Geschwindigkeit des Wasserstromes im Schlämmraume bestimmt werden.

In Fig. 178 ist eine solche Combination von Abflussrohr und Piëzometer in natürlicher Grösse im Längenschnitt dargestellt. Sie bildet ein

Stück und ist aus einer Barometerröhre angefertigt, deren äusserer Durchmesser 7 bis 10 mm, deren innerer aber möglichst genau 3 mm betragen soll.

Die Abflussröhre HJK ist bei J unter einem Winkel von 40 bis 45° gebogen; grösser darf der Winkel nicht sein.

Das Knie bei J muss möglichst scharf, d. h. der Bogen möglichst kurz sein, ohne dass dadurch das Innere der Röhre verengt würde.

Das Knie bei K muss womöglich noch schärfer sein, so dass die Achse des Piëzometers KL annähernd in das Centrum der Ausströmungsöffnung bei K fällt.

Form und namentlich Grösse der Ausströmungsöffnung sind sehr wichtig. Sie soll möglichst kreisförmig sein, abgeschmolzene Ränder und einen Durchmesser von möglichst genau 1,5 mm haben. Grösser als 1^2; und kleiner als $1^1/_2$ mm darf letzterer nicht sein. Die Oeffnung muss in jedem Falle bei der vorliegenden Stellung der Röhre am tiefsten Punkte der Biegung bei K überhaupt so angebracht sein, dass der ausfliessende Wasserstrahl ein wenig schräg nach unten gerichtet ist (etwa wie es der Pfeil andeutet).

Das Piëzometer LK ist parallel dem Schenkel HJ der Ausflussröhre, die Theilung auf ihm (in Centimeter), die in der Zeichnung auf dem Längenschnitt projicirt erscheint, hat ihren Nullpunkt in dem Centrum der Ausströmungsöffnung bei K; sie beginnt bei dem ersten Centimeter, und zwar ist eingetheilt:

von	1	bis	5	cm	in	mm,
„	5	„	10	„	„	$^1/_4$ cm,
„	10	„	50	„	„	$^1/_2$ „
„	50	„	100	„	„	$^1/_1$ „

Die Länge des Piëzometers wird daher etwas mehr als 1 m betragen. Die angegebenen Dimensionen des Trichters und der Combination von Abflussrohr und Piëzometer empfiehlt Schöne als die passendsten für die gewöhnliche Schlämmanalyse des Bodens. Mit ihnen verfügt man über Stromgeschwindigkeiten von 0,2 bis 4 mm in der Secunde. Diese Stromgeschwindigkeiten reichen für die Schlämmanalyse von Bodenarten auch vollkommen aus, wie Ref. aus der Untersuchung einer ziemlich beträchtlichen Zahl von Bodenproben bestätigen kann. Bei der Untersuchung der Thone wird aber die Stromgeschwindigkeit von 0,2 mm als Minimalgeschwindigkeit noch zu gross sein. Einige Versuche mit Thon- und Schluffproben haben dem Ref. die Ueberzeugung verschafft, dass für die mechanische Analyse der Thone noch bedeutend geringere Geschwindigkeiten anzuwenden sein werden. Eine geringere Stromgeschwindigkeit kann nun einmal dadurch hervorgebracht werden, dass man den Durchmesser des Schlämmraumes vergrössert, was aber, wie wir früher gesehen haben, nicht zulässig erscheint, oder aber, dass man die

Ausströmungsöffnung bei K verengt. Vielleicht wird es zweckmässig sein, die Oeffnung nur 1 mm weit zu nehmen [1]).

Fig. 179.

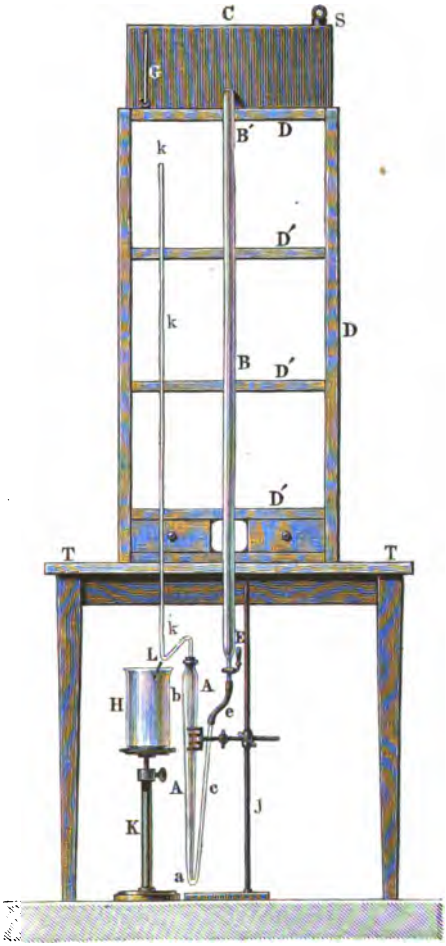


Fig. 179 zeigt, in welcher Weise die einzelnen Theile des Schöne'schen Apparates, also Schlämmtrichter, Piëzometer, Wasserreservoir und Gläser zum Auffangen der abgeschlämmten Flüssigkeit mit einander verbunden sind. Die Zeichnung stellt die Einrichtung dar, wie dieselbe zur Ausführung von Schlämmanalysen im Laboratorium gewöhnlich benutzt wird; sie weicht etwas, jedoch nur in unwesentlichen Punkten, von der Schöne'schen Einrichtung ab.

Auf dem starken hölzernen Tisch TT ruht das Holzgestell DD; es ist mit zwei Schubladen zum Aufbewahren von Porcellanschalen etc. und mit den Brettern $D'D'$ versehen, auf welchen die mit Schlämmflüssigkeit gefüllten Bechergläser Platz finden. Auf dem Holzgestelle DD ruht das aus lackirtem Blech gefertigte Wasserreservoir C; letzteres ist (nach Schöne's Angabe) ein allseitig geschlossener Kasten von 5 dm Länge, 2,5 dm Breite und 2 dm Höhe. S ist eine durch eine Ventil- und Schraubenvorrichtung luftdicht verschliessbare Oeffnung, welche zum Einfüllen des Wassers bestimmt ist. $B'B$ ist das mit einem Hahne E versehene Zuleitungsrohr, welches durch einen Kautschukschlauch e mit dem Zuleitungsrohr c des Schlämmtrichters A verbunden ist. Unten in der vorderen Wand des Reservoirs C ist ein Tubus angebracht, in welchen vermittelst eines durch-

[1]) Die Anfertigung derartiger Piëzometer mit einer Oeffnung von genau bestimmter Grösse wird schon einen geschickten Mechaniker erfordern; Ref. würde für diesen Zweck Ch. F. Geissler in Berlin empfehlen.

bohrten Kautschukstopfens eine senkrecht nach oben gebogene Glasröhre *G* befestigt ist.

Beim Abfliessen des Wassers aus *C* durch das Rohr *B* dringt durch *G* fortwährend Luft ein. Die ganze Vorrichtung functionirt daher wie eine Mariotte'sche Flasche und gestattet ein Arbeiten mit constantem Druck.

Billiger, aber weniger zweckmässig ist das von Schöne in seiner Zeichnung angegebene Nachflussgefäss. Es ist ein viereckiger, aus lackirtem Weissblech angefertigter Kasten, der 1 m lang, 2,5 dm breit, aber nur 1 dm hoch ist. Er ist zum Schutz mit einem Deckel versehen, der sich an dem einen Ende aufklappen lässt. Die Klappe hat 2,5 dm im Quadrat.

J ist ein starkes eisernes Stativ, in dessen Klammer der Schlämmtrichter *A* fest eingespannt ist. Mittelst eines durchbohrten Kautschukstopfens ist auf dem Schlämmtrichter *A* das Piëzometer *kk* befestigt; dasselbe wird durch eine in der Zeichnung fortgelassene, an einem der Tragbretter *D' D'* angebrachte Klammer in senkrechter Lage erhalten. Das Gestell *J* steht auf dem Fussboden des Zimmers; ebenso das auf- und niederschiebbare Stativ *K*, welches das Becherglas *H* trägt; dieses ist zum Auffangen der aus dem Schlämmapparat ablaufenden Flüssigkeit bestimmt.

Zu bemerken ist weiter noch, dass das Abflussrohr *B' B* bei *B* abgeschraubt werden kann; ferner: dass der Hahn *E* keine zu kleine Oeffnung haben darf. Derselbe muss gut eingeschliffen sein, leicht gehen und einen längeren Griff besitzen, damit der Wasserzufluss sich bequem reguliren lässt, was für die Ausführung der Schlämmanalyse von grosser Wichtigkeit ist.

Endlich gehört noch zum Apparat ein kleines Sieb von 5 cm Höhe und 5 cm Durchmesser. Ueber den aus Zink oder Messingblech angefertigten Cylinder desselben ist als Siebboden ein feines Messingdrahtnetz von der feinsten im Handel vorkommenden Sorte gelegt, welches durch einen überzuschiebenden 1,5 cm breiten Ring in Spannung erhalten wird. Die Maschenöffnungen des Drahtnetzes sollen Quadrate darstellen, deren Seiten 0,2 mm betragen[1]).

Bevor nun der Schöne'sche Schlämmapparat zur Ausführung von mechanischen Analysen verwendet werden kann, sind gewisse Vorarbeiten ein für alle Mal auszuführen.

Es handelt sich nämlich darum, die genaue Beziehung zwischen Druckhöhe im Piëzometer und Stromgeschwindigkeit im Schlämmraum

---

[1]) Der Schöne'sche Schlämmapparat kann von Warmbrunn, Quilitz u. Comp. in Berlin, Rosenthalerstrasse 40, bezogen werden. Es kostet daselbst

1 conisch-cylindrischer Schlämmtrichter	5	Mk.	— Pf.
1 Piëzometer mit Abflussrohr	3	„	— „
1 Blechsieb	1	„	— „
1 Etui von Holz für den Schlämmtrichter und das Piëzometer	7	„	50 „

festzustellen. Bei einer bestimmten Druckhöhe im Piëzometer hängt nämlich die Geschwindigkeit des Stromes in dem Schlämmraum einmal von dem Durchmesser des Schlämmraumes und dann von der Weite der Ausströmungsöffnung ab. Da ein directes Messen beider Dimensionen nicht ausführbar ist, so muss die Beziehung zwischen Druckhöhe und Stromgeschwindigkeit für jeden Schlämmraum und für jede Combination von Abflussröhre mit Piëzometer durch directe Versuche gefunden werden.

Zunächst muss der Durchmesser des Schlämmraumes bestimmt werden; bei dieser Bestimmung wird gleichzeitig untersucht, ob auch der Schlämmraum hinreichend cylindrisch verläuft. Man macht etwas oberhalb von *C* (Fig. 177) eine Marke mit dem Diamanten, schiebt dann auf *G* einen mit einem Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch und stellt den Schlämmtrichter senkrecht in einem Stativ auf. Man giesst dann eine hinreichende Menge Wasser in den Apparat, so dass alle Luft aus *FG* und dem aufgesteckten Kautschukschlauch entweicht; darauf wird der Quetschhahn verschlossen und das Niveau im Schlämmtrichter bis zur Marke eingestellt. Aus einer Bürette lässt man sodann eine abgemessene Quantität (etwa 50 ccm) Wasser in den Trichter fliessen und misst darauf die Erhöhung des Niveaus entweder durch Anlegen eines Maassstabes, oder besser durch ein Kathetometer.

Ausführung der Analyse. Vor der Ausführung der Schlämmanalyse muss zunächst das zu untersuchende Material vorbereitet werden. Enthält der zu untersuchende Thon organische Körper in erheblicherer Menge, so sind dieselben vorher zu entfernen. Die in Wasser unlösliche Humussubstanz haftet nämlich auch bei fortgesetztem Kochen mehr oder weniger fest an den mineralischen Gemengtheilen, wodurch dieselben specifisch leichter werden und einen anderen hydraulischen Werth erhalten, als für die Schlämmanalyse gilt. Ueberdies kittet die Humussubstanz häufig mehrere Körnchen zusammen. Ferner haben die feineren Wurzelfäserchen grosse Neigung sich innerhalb des strömenden Wassers zu verfilzen und Bäuschchen zu bilden, in denen sich mehr oder weniger Körner festsetzen und so der Schlämmthätigkeit des Wassers entziehen. Endlich kann es auch leicht vorkommen, dass solche organischen Reste die Ausströmungsöffnung ganz oder theilweise verstopfen. Bei Sandböden hat die Entfernung der organischen Substanzen keine Schwierigkeit; dieselbe wird durch einfaches Glühen an der Luft bewirkt. Bei Thonböden, wo Glühen nicht wohl zulässig ist, empfiehlt Schöne hingegen, dieselben mindestens eine Stunde mit Wasser zu kochen, welchem 1 bis 2 Proc. freies Alkalihydrat zugesetzt ist. Bei der Untersuchung der Thonarten, welche zur Fabrikation von Ziegeln und Thonwaaren verwendet werden, dürfte eine solche Behandlung mit Alkalihydrat nur höchst selten auszuführen sein.

Ferner ist es nach Schöne in vielen Fällen nöthig, das zu untersuchende Material mit kalter, ziemlich verdünnter Salzsäure zu behandeln, um Carbonate, namentlich Kalksteintrümmer, zu entfernen. Letztere

werden auch bei anhaltendem Kochen nur theilweise und zwar in sehr ungleicher Weise zerbröckelt. Dazu kommt, dass manche an Kalksteintrümmer reiche Bodenarten beim Kochen mit Wasser einen Schaum geben, welcher nur schwierig zergeht und daher das genaue Ablesen im Piëzometer sehr erschwert. Es ist nöthig, nach dem Auflösen des Kalkes die Salzsäure aus dem Körnergemisch soviel als möglich zu entfernen, da ihre Gegenwart nach den Untersuchungen von Th. Scheerer[1]) und von Fr. Schulze[2]) dem Wasser eine besondere Eigenthümlichkeit giebt, welche, wie es scheint, beim Schlämmen, wenigstens so weit es die feinsten Theilchen betrifft, von bedeutendem Einfluss sein kann.

Bei kalkreichen Thonproben würde Ref. empfehlen, dieselben einmal kalkhaltig und dann ein zweites Mal nach Entfernung des Kalkes zu schlämmen.

Sind die organischen Substanzen und das Calciumcarbonat erforderlichen Falls entfernt, so wird die Probe mit Wasser gekocht.

Dass bei Thonproben das Kochen mit Wasser in der Regel längere Zeit fortgesetzt werden muss, um eine vollständige Loslösung der Thonsubstanz von den übrigen Bestandtheilen zu erzielen, ist schon früher hervorgehoben.

Nach dem Kochen sind zunächst die gröberen Körner zu entfernen, weil bei den geringeren Geschwindigkeiten, mit welchen man anfangs arbeitet, die Geschwindigkeit des Wasserstromes in dem unteren engeren Theile des Trichters nicht hinreichend stark ist, um Körner von grösserem Durchmesser schwebend zu erhalten. Dieselben würden sich zu Boden setzen und den engen Theil des Schlämmtrichters verstopfen.

Man giesst deshalb nach dem Kochen die Flüssigkeit durch das früher beschriebene Sieb mit 0,2 mm weiten Oeffnungen, spült alle Körner in dasselbe hinein und wäscht unter Umrühren mit einem Pinsel oder rundgeschmolzenem Glasstabe so lange nach, bis das Wasser fast vollkommen klar abläuft. Durch diese Operation werden alle Körner bis zu einem Durchmesser von 0,2 mm zurückgehalten, und man hat kaum zu fürchten, dass auf dem Siebe etwas zurückbleibt, was in dem Apparate abschlämmbar wäre. Den auf dem Sieb verbliebenen Rückstand kann man für sich bestimmen; besser ist es aber, denselben mit demjenigen zu vereinigen, welcher später im Schlämmtrichter zurückbleibt, und mit diesem gemeinschaftlich zu bestimmen. Die durch das Sieb gegangene trübe Flüssigkeit lässt man in einem möglichst niedrigen Gefäss eine oder mehrere Stunden ruhig stehen, giesst das, was sich bis dahin noch nicht zu Boden gesetzt hat, ab und verwendet zum Schlämmen nur den Bodensatz. Die feinen, suspendirt gebliebenen Theile vereinigt man dann mit den feinsten beim Schlämmen erhaltenen. Bei Abwesenheit gröberer Körner fällt das Sieben natürlich fort.

---

[1]) Pogg. Ann., Band LXXXII. — [2]) Pogg. Ann., Band CXXIX.

Man verbindet nun den Schlämmtrichter *A*, wie Figur 179 zeigt, durch den Kautschukschlauch *e* mit dem Zuflussrohr *B* des mit Wasser gefüllten Reservoirs *C*. Durch mehrmaliges Oeffnen und Schliessen des Hahnes *E* entfernt man darauf aus *e* und *c* alle Luftblasen, die sonst beim Schlämmen höchst störend wirken würden. Mittelst eines Hebers entleert man dann den Schlämmtrichter fast vollständig und spült darauf die Probe in den Trichter. Während des Hineinspülens muss der Hahn *E* so weit geöffnet sein, dass das Wasser sehr langsam zufliesst. Versäumt man diese Vorsichtsmaassregel, so wird durch Festsetzen der gröberen Körner bei *a* leicht ein Verstopfen des Trichters stattfinden. Zum Hineinspülen der Probe darf man höchstens soviel Wasser verwenden, dass das Niveau desselben, wenn die ganze Masse hinein gebracht ist, den Punkt erreicht, wo der eigentliche Schlämmraum beginnt. Man lässt darauf das Wasser in dem letzteren sich sehr langsam erheben. Beträgt die niedrigste Geschwindigkeit, mit der man arbeiten will, z. B. 0,2 mm, so darf der 10 cm lange Schlämmraum sich höchstens in 500 Secunden füllen.

Man befestigt darauf das Piëzometerrohr *kk* auf dem Trichter, sorgt dafür, dass beide sich in genau senkrechter Lage befinden, und bringt das Becherglas *H* unter die Oeffnung *L*. Sobald das Wasser bei *L* auszuströmen beginnt, regulirt man vermittelst des Hahnes den Wasserzufluss, so dass das Niveau in der Piëzometerröhre genau den Stand einnimmt, welcher nach der vorher angefertigten Tabelle (oder Curve) der niedrigsten, im Schlämmraume zu erzeugenden Geschwindigkeit entspricht. Wegen eintretender Schaumbildung auch nach vorgängiger Behandlung mit Salzsäure hat das genaue Ablesen des Wasserstandes oft seine Schwierigkeiten; in diesem Falle befestigt man auf das obere, offene Ende des Piëzometerrohres einen Kautschukschlauch und bläst einige Male hinein, wodurch (was Ref. vollständig bestätigen kann) mit Leichtigkeit eine freie Oberfläche herzustellen ist.

Man schlämmt nun bei der niedrigsten Geschwindigkeit, welche man anwenden will, so lange ab, bis das Wasser im oberen Theile des Schlämmraums fast klar erscheint. Vollständig klar wird hier die Flüssigkeit nie werden, ausgenommen wenn die Stromgeschwindigkeit nachlässt. Ist dieser Punkt eingetreten, so setzt man unter *L* (Fig. 179) ein anderes Becherglas und verstärkt darauf den Wasserstrom so, dass die nächst höhere im Voraus bestimmte, am Piëzometer ablesbare Geschwindigkeit zur Geltung kommt. Man lässt wieder so lange abfliessen, bis die Flüssigkeit im Schlämmraume fast klar erscheint, bringt dann die ausgewählte dritte Geschwindigkeit zur Geltung und fährt in dieser Weise fort, bis man die gewünschte Zahl in Gruppen, deren Körner zwischen genau im Voraus bestimmbaren hydraulischen Grenzen liegen, erhalten hat.

Bei den niedrigsten Geschwindigkeiten bis zu 0,2 mm genügt es, 2 l Flüssigkeit durch den Apparat gehen zu lassen. Für Geschwindigkeiten von 0,2 bis 0,5 mm 3 l, von 0,5 bis 1 mm 4 l und von 1 mm ab 5 l.

Je mehr Wasser man bei jedem einzelnen Versuche verwendet, einen um so grösseren Grad von Genauigkeit erreicht man. Die angegebenen Mengen genügen indessen vollkommen. Die Bechergläser mit den abgeschlämmten Flüssigkeiten lässt man zunächst ruhig stehen — sie finden auf den Brettern *D' D'* einen geeigneten Platz — bis vollständige Klärung eingetreten ist; man zieht dann die klare Flüssigkeit mit einem Heber ab und spült den Bodensatz in eine kleine Porcellanschale, in welcher derselbe getrocknet und gewogen wird. Erleichtert wird das Herausspülen ausserordentlich, wenn man an Stelle der gewöhnlichen Bechergläser sogenannte Decantirgläser anwendet, die in der Höhe des Bodens mit einem Tubus versehen sind. Die feinsten, bei der niedrigsten Geschwindigkeit abgeschlämmten Theile setzen sich nur äusserst langsam zu Boden; man wird dieselben in der Regel aus dem Verlust berechnen. Will man sie direct bestimmen, so empfiehlt Schöne nach dem Vorschlag von Franz Schulze, dem trüben Wasser soviel sogenanntes Ammoniumsesquicarbonat zuzusetzen, dass es etwa 1 bis 2 Procent davon enthält. Ref. zieht vor, die trübe Flüssigkeit (2 l) direct zur Trockne einzudampfen, wobei zuerst freies Feuer, dann aber wie bei den übrigen Schlämmproducten das Wasserbad benutzt wird.

Der im Schlämmtrichter zurückgebliebene Rückstand wird schliesslich in folgender Weise aus demselben herausgeschafft. Man schliesst nach beendigter Schlämmoperation den Hahn *E*, entfernt das Piezometerrohr aus dem Trichter, nimmt den letzteren aus dem Halter und giesst das in ihm enthaltene Wasser in ein Becherglas; man lässt dann, während man den Trichter über dem Becherglase in die senkrechte umgekehrte Stellung bringt, einen kräftigen Wasserstrom durchfliessen, bis Alles rein abgespült ist. Dies führt man schnell aus, um zu vermeiden, dass sich der Rückstand in der Spitze des Trichters festsetze.

Von besonderer Wichtigkeit ist natürlich die Wahl der anzuwendenden Stromgeschwindigkeiten im Schlämmraume. Für Zwecke der mechanischen Bodenanalyse wird eine Einigung der Agriculturchemiker wünschenswerth sein. Ref. hat bisher die folgenden Geschwindigkeiten angewendet: 0,05 0,5 1,0 2,0 und 3,0 mm.

Es wird vielleicht zweckmässig sein, zwischen 0,05 und 0,5 noch eine Stromgeschwindigkeit von etwa 0,2 mm zu verwenden. Welche Geschwindigkeiten für die Untersuchung der Thone im Allgemeinen die geeignetsten sind, lässt sich zur Zeit noch nicht sagen. Wenn irgend möglich, so würde Ref. rathen, die geringste anzuwendende Geschwindigkeit nicht grösser als 0,01 mm pro Secunde zu wählen.

Die Handhabung des Schöne'schen Apparates ist eine bequeme; wer im Stande ist, mit einem der früher beschriebenen Schlämmapparate sicher zu arbeiten, wird auch leicht mit dem Schöne'schen zuverlässige Resultate zu erhalten lernen. Die Ausführung einer mechanischen Analyse nach der Schöne'schen Methode erfordert allerdings mehr Zeit, als es

bei den anderen Apparaten der Fall ist; denn das Abschlämmen bei den niedrigen Geschwindigkeiten dauert für eine Körnergruppe allerdings Stunden. Indessen kann man auch nach dem Einstellen des Wasserniveaus im Piëzometer die Schlämmoperation ohne Gefahr sich selbst überlassen und anderen Beschäftigungen nachgehen. Uebrigens sind auch vielfach in der chemischen Analyse die genauesten und sichersten Trennungsmethoden gerade diejenigen, welche am meisten Zeit in Anspruch nehmen.

Der Schöne'sche Schlämmapparat arbeitet auch sicher. Untersucht man ein und dieselbe Substanz wiederholt mit diesem Apparat, so erhält man ziemlich gut übereinstimmende Resultate.

Wie bereits oben hervorgehoben, kann von einer absoluten Trennung der thonigen und sandigen Theile nicht die Rede sein, da mit dem im unteren Theile des Schlämmtrichters sich ansammelnden Sande stets auch feine Thontheilchen niedergerissen werden. Wird zur Vermeidung dieses Uebelstandes die Stromgeschwindigkeit etwas vermehrt, etwa bis 1 mm, so werden feine Sandtheilchen zu den Thontheilchen fortgeschwemmt und man erhält die letzteren verunreinigt. Die Annahme ganz bestimmter Normen ist also hier angezeigt.

B. Chemische Thonanalyse. *Uebersicht.* Die chemische Analyse der Thone soll die Quantität aller Gemengtheile derselben ermitteln. Dies kann sie entweder, indem sie den Thon als einheitliches Ganzes betrachtet und nun bestimmt, wieviel einzelne Substanzen und in welcher Menge sie vorhanden sind, indem sie die durch die Schlämmanalyse erhaltenen Thonbestandtheile dieserweise analysirt. Solche Analyse hat man eine empirisch-chemische genannt zum Unterschiede von der rationell-chemischen, bei welcher man es darauf absieht, die Zusammensetzung des im Thon enthaltenen Aluminsilicats und damit dessen ursprüngliche Constitution, ebenso sein Verhältniss zu den anderen Thoncomponenten und deren Zusammensetzung zu ermitteln.

Wie für die Analyse der Silicate im Allgemeinen, so gilt es auch für die Thone, dass eine ausreichende Menge des fraglichen Materiales mit grosser Sorgfalt gepulvert und das Grobe und Feine durch Siebe getrennt werde; denn nur dann darf man auf eine vollständige Zersetzung rechnen.

In fast allen Thonen sind als Bestandtheile vorauszusetzen: Thonerde, Kieselsäure, Eisen, Kalk, Magnesia, Alkalien, organische Substanzen und Wasser; nur in der Porcellanerde (Kaolin) fehlen häufig Kalk, Eisen und Magnesia fast ganz. In einzelnen Thonen tritt Schwefelkies, auch Phosphor- und Titansäure auf.

Eine eigentliche qualitative Analyse wird daher kaum nöthig sein oder sie wird sich doch darauf beschränken können, die kleinen Mengen von im Wasser löslichen Stoffen, deren quantitative Bestimmung

nicht erforderlich, noch nachzuweisen, und zwar: Natriumchlorid, Ammonchlorid, Calciumsulfat, Eisenoxydulsulfat, organische Substanzen.

Nachweis der in Wasser löslichen Bestandtheile. Zu dieser Nachweisung werden etwa 2 g Thon fein zerrieben und längere Zeit mit Wasser gekocht. Das Filtrat enthält dann jene löslichen Stoffe, welche sich mit den bekannten Reagentien erkennen lassen. Wenn man dann den Thon mit wenig ganz verdünnter Salzsäure digerirt, lassen sich auch Thonerde, Kieselsäure, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Alkalien leicht durch die bekannten Mittel nachweisen. Kocht man die Thone mit einer Lösung von Natriumcarbonat, so lösen sich ziemlich erhebliche Mengen Kieselsäure; erhitzt man sie mit wenig verdünnter Schwefelsäure, verdampft die letztere schliesslich, so zersetzt sich der thonige Theil vollständig unter Abscheidung fast aller Kieselsäure.

I. *Quantitative Thonanalyse nach Fresenius und C. Bischof*[1]). Die aus einigen Pfunden dargestellte Durchschnittsprobe des lufttrocknen Thones wird in 5 bis 6 Portionen zu je 1 bis 2 g getheilt; jede genau gewogene Portion dient dann zur Bestimmung nur eines Bestandtheils.

1) Wassergehalt. Etwa 2 g lufttrocknen Thones werden in einen Platintiegel gebracht und bei einer Temperatur von 120° so lange erhalten, bis das Gewicht sich nicht mehr ändert. Die wiederholten Wägungen müssen zuletzt etwa 1 Stunde aus einander liegen. Die Gewichtsabnahme giebt die Menge des hygroskopischen Wassers (*A*) an.

Zur Bestimmung des Anziehungswassers kommt die so getrocknete Probe unter eine Glasglocke über eine Schale mit Wasser und bleibt in dieser feuchten Atmosphäre 8 bis 10 Tage stehen, um darauf wieder gewogen zu werden. Die Gewichtszunahme giebt die Menge des Anziehungswassers (*B*). Die Menge des Gesammtwassers (*C*) ist gleich der Summe von *A* und *B*.

Nun wird die Probe getrocknet, zuerst gelinde, dann längere Zeit unter Luftzutritt stark geglüht und nach dem Erkalten wieder gewogen, bis die einzelnen Wägungen übereinstimmen. Dieserweise ergiebt sich der Totalglühverlust an Gesammtwasser, organischen und sonstigen flüchtigen Bestandtheilen, sofern solche vorhanden. Es sei derselbe *D*, dann ist die Menge der sonstigen flüchtigen Substanzen (organische etc.) *D* — *C* und es lässt sich die Menge der organischen Körper aus dem Verluste finden, sobald die Analyse die sonstigen flüchtigen Körper (z. B. Kohlensäure, Schwefel) ergeben hat.

2) Organische Substanzen. Sind solche oder sind kohlige Stoffe in erheblicher Menge vorhanden, was schon an dem Weissbrennen der

---

[1]) Wir folgen hier: Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Auflage, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn. 1878. C. Bischof, Die feuerfesten Thone. Leipzig, Quandt u. Händel 1878.

vorigen Probe ersehen wurde, so erfolgt deren Bestimmung indirect, indem 1 g Thonpulver in einen Kohlentiegel gebracht, dieser verschlossen in einen zweiten eingesetzt und alsdann 15 Minuten geglüht wird, so dass zwar das Wasser entweichen, nicht aber eine Verbrennung eintreten kann. Diese letztere kann auch dadurch verhindert werden, dass man während des Glühens einen Kohlensäurestrom durch den Thon leitet. Der Gehalt an organischer Substanz ergiebt sich derweise indirect aus der Differenz des Gewichts des so geglühten Thones und dem Betrage des Totalglühverlustes.

3) Gesammtkieselsäure. Zu ihrer Bestimmung wird eine neue Probe lufttrocknen Thones von 1 bis 2 g mit Natrium-Kalium-Carbonat aufgeschlossen. Für diesen Zweck bringt man die Probe in einen geräumigen Platintiegel, giebt dazu die 5- bis 6fache Menge trocknen Kalium-Natrium-Carbonats, vermischt beides mit einem Glasstabe, bedeckt den Tiegel und erhitzt ihn über der Gas- oder Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug, oder über dem Gasgebläse, oder endlich, eingesetzt in einen mit gebrannter Magnesia festgefüllten hessischen Tiegel, im Kohlenfeuer. Die Temperatur wird allmälig gesteigert, damit die Kohlensäure langsam und ohne Spritzen zu verursachen entweiche, bis sich zuletzt eine lebhafte Gluth zeigt. Hierbei kommt die Masse zur völligen Schmelzung und fliesst ruhig und ohne Blasen. Nach etwa einer Stunde ist die Aufschliessung beendet, der Tiegel wird mit der Tiegelzange aus dem Platindreieck (der Gaslampe) gehoben und auf eine kalte, dicke, blanke Eisenplatte gestellt, auf welcher er rasch abkühlt und den Schmelzkuchen dann leicht abzulösen gestattet.

Dieser Schmelzkuchen, oder besser der ganze Tiegel mit Inhalt, wird in ein Becherglas gebracht, mit der 10- bis 15fachen Menge destillirten Wassers übergossen, eine halbe Stunde lang erwärmt, dann nach und nach mit Salzsäure versetzt. Hierbei muss das Becherglas bedeckt gehalten werden, damit nicht durch die entweichende Kohlensäure Tropfen der Lösung herausgeschleudert werden.

Den in der Lösung befindlichen Platintiegel nimmt man heraus und spült ihn mit destillirtem Wasser ab, welches natürlich in das Becherglas kommt. Das Erwärmen der salzsauren Lösung wird fortgesetzt, damit alle Kohlensäure entweicht. Die Kieselsäure scheidet sich aus der klar werdenden Lösung ab. Die Lösung wird hierauf im Wasserbade zur Trockne verdampft, dann einige Minuten in einem leichten Luftstrome unter Umrühren und Zertheilung der Klümpchen erhitzt, bis sie völlig trocken geworden ist und keine salzsauren Dämpfe mehr entweichen. Hierauf lässt man erkalten, befeuchtet die Masse mit Salzsäure, so dass sie halbflüssig erscheint, lässt sie eine Stunde stehen, erwärmt sie alsdann wieder auf dem Wasserbade, verdünnt mit heissem Wasser, decantirt. Auf die von der klar abgegossenen Flüssigkeit zurückgebliebene Kieselsäure werden 2 bis 3 Mal einige Tropfen Salzsäure gegossen, es wird erwärmt, verdünnt und decantirt. Alsdann bringt man den Niederschlag auf ein Filter, wäscht

ihn mit heissem Wasser vollständig aus bis die angestellte Uhrglasprobe keinen Rückstand hinterlässt, trocknet und glüht, zuletzt möglichst stark, lässt erkalten und wägt die Kieselsäure. Das Glühen und nachherige Wägen wird wiederholt.

Die so erhaltene Kieselsäure muss auf ihre Reinheit geprüft werden, was am besten mit Flusssäure geschieht. Man übergiesst sie mit dieser und mit etwas Schwefelsäure und verdampft; war sie rein, so verflüchtigt sie sich vollständig als Siliciumfluorid. Bleibt ein merklicher Rückstand (was bei kieselsäurereichen Thonen der Fall), so muss derselbe von dem Gewicht der reinen Kieselsäure abgezogen und weiter bestimmt werden. Zu diesem Zwecke schmilzt man ihn mit saurem schwefelsaurem Kalium und bestimmt in der Lösung etwa vorhandene Titansäure und Thonerde. Jene indem man die Lösung stark verdünnt und anhaltend und unter Ersatz des verdunstenden Wassers kocht; sie fällt dann aus, lässt sich auswaschen, trocknen, glühen und wägen. Diese nach der unter 5) angegebenen Methode.

4) Nicht gebundene Kieselsäure und Sand. Zur Ermittelung dieser Körper wird eine neue lufttrockne Thonprobe von etwa 2 g mit einer reichlichen Menge ziemlich concentrirter, reiner (bleifreier) Schwefelsäure 10 bis 12 Stunden lang in einem Platintiegel erhitzt. Hierbei darf die überschüssige Schwefelsäure nicht vollständig verdampft werden. Man lässt erkalten, verdünnt mit viel Wasser, wäscht aus, kocht den Rückstand nochmals in derselben Weise mit Schwefelsäure, verdünnt wieder und wäscht aus, bringt den Rückstand von abgeschiedener Kieselsäure nebst dem Sande auf ein getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht weiter aus, trocknet bei 100° und wägt.

Aus dieser Gesammtkieselsäuremenge wird der Sand abgeschieden, indem man die Masse in eine Platinschale bringt und mit einer Lösung von Natriumcarbonat kocht, bis sich oben ein Salzhäutchen zeigt. Die Masse wird nun mit Wasser verdünnt, klären gelassen, der zurückbleibende Sand wird abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Nach A. Mitscherlich lässt sich der Quarzsand von den ihm beigemischten Silicaten auch durch Erhitzen mit etwas Schwefelsäure im zugeschmolzenen Glasrohre[1]) trennen. Man bringt etwa 1 g feingepulverten, trocknen Thones in ein auf einer Seite zugeschmolzenes, auf der anderen etwas ausgezogenes starkes Glasrohr von schwer schmelzbarem böhmischen Glase, giesst dazu eine Mischung von 3 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure mit 1 Gewichtstheile Wasser, schmilzt das Rohr zu und erhitzt es in einem Schmiedeeisenrohr. Nach dem Erkalten öffnet man das Glasrohr, spült dessen Inhalt in eine Platin- oder Porcellanschale und bestimmt nun die Kieselsäure wie oben unter 3) angegeben ist. Hierbei geht das Eisenoxydul als solches in Lösung

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 83, S. 489.

und kann ebenfalls durch Titriren mit Chamäleonlösung (siehe Eisen) genau bestimmt werden.

Ermittelung der Formen, in der die Kieselsäure vorhanden. Durch vorstehenden Gang der Analyse wird die Zusammensetzung des Thones im Ganzen gefunden. Nun ist es von Wichtigkeit noch zu erfahren, wie viel vorhanden ist:

A. Kieselsäure in chemischer Verbindung mit den Basen (kieselsaure Salze);

B. Kieselsäure(hydrat) als solche;

C. Quarzsand oder Silicatsand (Anhydrid) (z. B. Feldspathsand).

Zu diesen Bestimmungen verfährt man folgenderweise[1]):

Etwa 1 bis 2 g lufttrocknen Thones werden mit einer reichlichen Menge von reiner, höchst concentrirter Schwefelsäure, der man etwas Wasser zugesetzt hat, 10 bis 12 Stunden lang erhitzt und zwar derart, dass die Schwefelsäure zuletzt nicht vollständig verdampft ist. Nun lässt man erkalten, verdünnt mit Wasser, wäscht den Rückstand, welcher A + B + C enthält, aus und bringt ihn noch feucht in eine Platin- oder Porcellanschale, behandelt ihn darin, und zwar portionsweise, mit einer kochenden Lösung von Natriumcarbonat und filtrirt sehr heiss durch ein gewogenes Filter. Hierauf bringt man den Rückstand wieder in die Platinschale, kocht nochmals mit Natriumcarbonatlösung, wäscht den unlöslichen Rückstand erst mit heissem Wasser, dann schwach mit Salzsäure angesäuertem, zuletzt wieder mit reinem Wasser aus, glüht und wägt ihn. Er giebt die Menge des vorhandenen Sandes (C). In die alkalische Lösung ist die Kieselsäure A und B übergegangen. Man säuert sie mit Salzsäure an und bestimmt die darin enthaltene Kieselsäure (A und B) wie oben bei 3) angegeben ist.

Wird die Menge von A + B + Sand gleich der früher gefundenen Gesammtkieselsäure gefunden, so ist der Sand als reiner Quarzsand vorhanden. Ist die Menge dagegen grösser, so ist ein Theil davon das sandige Pulver eines Silicats (z. B. Feldspaths). In diesem Falle wird A + B von der Gesammtkieselsäure abgezogen; die Differenz ist dann C (Quarzsand). Die Zusammensetzung des Silicatsandes ergiebt sich erforderlichenfalls durch besondere Analyse.

Um diejenige Menge Kieselsäure endlich kennen zu lernen, die als Kieselsäure(hydrat) vorhanden ist (B), kocht man etwa 2 g lufttrocknen Thones mit Natriumcarbonat wiederholt aus und bestimmt die Kieselsäure im Filtrat ebenfalls durch Abdampfen mit Salzsäure. Wird diese Menge (B) von A + B subtrahirt, so erhält man A.

5) Thonerde und Eisenoxyd. Das bei Abscheidung der Gesammtkieselsäure [bei 3)] erhaltene Filtrat (ebenso der vorher etwa verbleibende in Salzsäure zu lösende Rückstand von Thonerde) wird unter

[1]) Fresenius, quantitative Analyse.

Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure aufgekocht, bis der grösste Theil der freien Säure verflüchtigt ist und mit Wasser verdünnt: aus der heissen Lösung fällt man durch ganz wenig überschüssiges Ammoniak die Thonerde nebst dem Eisenoxyd. Man kocht die Flüssigkeit dann so lange, als noch Ammoniakgeruch wahrzunehmen, verdünnt sehr stark mit warmem Wasser, lässt absetzen, decantirt, lässt alles Waschwasser durch das Filter laufen und bringt schliesslich auch den Thonerde-Eisenoxyd-Niederschlag darauf, um ihn wiederholt mit kochendem Wasser auszuwaschen. Der Niederschlag wird getrocknet und geglüht, zuletzt stark in einer heftigen Oxydationsflamme des Gebläses, dann erkalten gelassen und gewogen. Die Wägung ergiebt den Betrag an Thonerde und Eisenoxyd.

Nach Fresenius kann man auch so verfahren, dass man die salzsaure, mit Salpetersäure gekochte und mit Wasser verdünnte Lösung mit überschüssigem reinen Bariumcarbonat versetzt, damit 24 Stunden kalt digerirt, abfiltrirt und den aus Thonerdehydrat (Aluminiumhydroxyd) etwas Eisenoxydhydrat (Eisenhydroxyd) und Bariumcarbonat bestehenden Niederschlag erst durch Decantation, dann auf dem Filter auswäscht, ihn darauf in Salzsäure löst, das Barium mit Schwefelsäure fällt und filtrirt. Das Filtrat wird durch Messung oder Wägung in zwei gleiche Theile getheilt, *a* und *b*. *a* fällt man mit Ammoniak, decantirt, filtrirt in der Wärme, wäscht gut aus, trocknet und glüht (wie oben) und erhält bei der Wägung und nach Verdoppelung des Resultats die vorhandene Thonerde und Eisenoxyd. Hälfte *b* des Filtrats wird concentrirt und darin das Eisenoxyd mit Zinnchlorür (siehe Eisen) bestimmt, oder man versetzt mit weinsteinsaurem Kalium, Ammoniak und Schwefelammon und bestimmt das Eisen als Oxyd. Die Menge muss ebenfalls verdoppelt werden. Der Thonerdegehalt ist dann $= a - b$. — Bei dieser Eisenbestimmung wird die Lösung mit reinem neutralem weinsteinsaurem Kalium und mit reiner Natron- oder Kalilauge, dann mit Schwefelammonium (oder Schwefelnatrium) versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht. Denselben lässt man absetzen, decantirt, rührt ihn mit schwefelammonhaltigem Wasser um, decantirt wieder, bringt ihn aufs Filter und wäscht mit schwefelammonhaltigem Wasser aus. Der Niederschlag wird mit Salzsäure gelöst, die Säure wird durch Zusatz von Natriumcarbonat abgestumpft, die Lösung alsdann mit zum Sieden erhitzter Kalilauge versetzt. Das als Chlorid vorhandene Eisen scheidet sich als Eisenhydroxyd ab. Dasselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen, nochmals mit Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst und gekocht, endlich mit Ammoniak gefällt, abfiltrirt, getrocknet und gewogen.

Um die abgeschiedene Thonerde auf ihre Reinheit zu prüfen, zerreibt man sie unter Wasser, trocknet, schmilzt mit Natriumsulfat, löst die Schmelze in einem Ueberschuss von Wasser, erhitzt den Rückstand, sofern er nicht flockig ist, nochmals mit verdünnter, bleifreier Schwefelsäure, verdampft zu starker Concentration, löst wieder und erhält die etwa vor-

handene Kieselsäure in wolligen Flöckchen. Dieselbe wird abfiltrirt, gewaschen, gewogen, mit Flusssäure (siehe oben) geprüft und sofern sie sich als rein erweist von der Thonmenge abgezogen und zu der oben erhaltenen Kieselsäure addirt.

6) Kalk und Magnesia. Das Filtrat von 5), aus welchem Thonerde und Eisenoxyd gefällt sind, oder dasjenige von 4) (von der Gesammtkieselsäure), nachdem es verdünnt, mit einigen Tropfen Salpetersäure aufgekocht, mit sogenanntem doppeltkohlensaurem Natrium zur Fällung von Eisenoxyd und Thonerde versetzt ist und diese abfiltrirt sind, enthält die löslichen Calcium- und Magnesiumverbindungen.

Dieses Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und dann eingedampft; zu der heissen, in einem Becherglase befindlichen Lösung giebt man oxalsaures Ammon im Ueberschuss, alsdann etwas Ammoniak, so dass die Flüssigkeit nach letzterem riecht. Das Becherglas wird nun überdeckt und mindestens 12 Stunden in gelinder Wärme stehen gelassen, bis sich der Niederschlag von Calciumoxalat vollständig abgesetzt hat. Die über dem Niederschlage befindliche klare Flüssigkeit wird vorsichtig durch ein Filter abgegossen, der Niederschlag mit heissem Wasser vermischt, aufs Filter gebracht und ausgewaschen. Hierbei muss man beobachten, nicht eher eine neue Portion aufzugiessen, als bis nicht alle Flüssigkeit vom Filter abgetropft ist, sonst läuft die Flüssigkeit trübe ab.

Der Calciumoxalatniederschlag wird getrocknet, vom Filter getrennt und in einem Platintiegel bis zur schwachen Rothgluth gebracht. Das Filter, an welchem so wenig wie möglich von dem Niederschlage hängen bleiben darf, wird für sich eingeäschert, der Rückstand wird zu der Hauptmenge hinzugegeben. Nachdem das Glühen 5 bis 10 Minuten fortgesetzt ist, bringt man den Platintiegel unter den Exsiccator und lässt erkalten, um als Calciumcarbonat zu wägen. Da möglicherweise zu stark geglüht und ein Theil des Calciumcarbonates in Calciumoxyd verwandelt wurde, so muss der reinweisse Niederschlag nach dem Wägen mit etwas Wasser versetzt und mit Curcumapapier auf Calciumoxyd geprüft werden. Wird dieser letztere braun gefärbt, so bringt man wenig Ammoncarbonat in den Tiegel, trocknet, glüht noch einmal vorsichtig und wägt.

Statt als Calciumcarbonat kann man den Niederschlag auch als Calciumoxyd bestimmen, in welchem Falle man denselben über einem Gebläse etwa 15 Minuten zur Weissgluth erhitzt und nach dem Erkalten wägt. Am besten geschieht die Bestimmung als Sulfat (siehe Fresenius).

Das von der Calciumbestimmung erhaltene Filtrat dient zur Abscheidung des Magnesiums in Gestalt von Ammonmagnesiumphosphat. Es wird mit Salmiak und Ammoniak in einigem Ueberschusse versetzt, dann vermischt man die klare Lösung mit einer ebensolchen von phosphorsaurem Natrium im Ueberschuss, rührt um und lässt 12 Stunden stehen. Dann bringt man den Niederschlag aufs Filter, wäscht ihn nach vollständigem Abtropfen mit einer Mischung von 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 specif. Gew. aus, bis einige Tropfen des

Filtrats mit Salpetersäure und etwas Silbernitrat versetzt weder Niederschlag noch Opalisiren zeigen, und trocknet ihn. Er kommt nun in einen Platintiegel, wird langsam bis zu starker Gluth erhitzt, das Filter wird eingeäschert und mit der Hauptmenge vereinigt. Es muss bei der Gewichtsconstanz geglüht werden.

7) Alkalien. Zur Bestimmung der Alkalien wird eine neue lufttrockne Thonprobe von 2 g mit Flusssäure nach der Methode von Brunner oder von Berzelius aufgeschlossen.

Nach jener wird die Probe in ein Platinschälchen gebracht, mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und in eine gut zu verschliessende Bleibüchse eingestellt, in welcher man aus Flussspathpulver mit Schwefelsäure gasförmige Flusssäure entwickelt. Durch gelindes Erwärmen kann man die Entwickelung der Flusssäure und somit die Aufschliessung beschleunigen und dieselbe in einigen Stunden vollenden. Der Rückstand enthält dann nur schwefelsaure Salze und Kieselfluormetalle. Die Schwefelsäure wird etwas verdampft, der Rückstand mit Salzsäure und Wasser behandelt. Die Aufschliessung kann auch so bewerkstelligt werden, dass man einen Strom von Fluorwasserstoffgas aus dem Flusssäurebleiapparate über die in einem Platinschiffchen befindliche in eine Bleiröhre eingelegte Substanz leitet.

Nach der Berzelius'schen Methode wendet man wässerige Flusssäure an, mit der man die Thonprobe im Platinschälchen unter Zugabe einiger Tropfen Schwefelsäure übergiesst und im Wasserbade digerirt. Zuletzt erhitzt man stärker, bis die überschüssige Schwefelsäure entwichen ist, befeuchtet die erkaltete Masse stark mit concentrirter Salzsäure, lässt eine Stunde stehen, setzt Wasser zu und erwärmt schwach, wobei sich, falls die Zersetzung völlig gelungen ist, alles lösen muss. Nach dieser Methode ergiebt sich zunächst die gesammte Kieselsäure aus dem Verluste.

Die erhaltene Lösung wird mit reiner, wenig überschüssiger Aetzbarytlösung versetzt, um dadurch die Schwefelsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Magnesia abzuscheiden. Der Niederschlag wird abfiltrirt und ausgewaschen; das Filtrat wird mit Ammoncarbonat bei gelinder Wärme behandelt, der Niederschlag von Calciumcarbonat abfiltrirt, die angesäuerte Flüssigkeit eingedampft, der Salmiak durch gelindes Glühen verjagt, der Rückstand wieder gelöst, nochmals angesäuert und mit Ammoncarbonat behandelt, geglüht und wieder gelöst. In der Lösung befinden sich jetzt die Alkalichloride.

Zur Bestimmung des Kaliums wird dieselbe mit einer concentrirten Lösung von reinem Platinchlorid im Ueberschuss versetzt, der Niederschlag von Kaliumplatinchlorid wird zur Syrupconsistenz eingedampft, mit Weingeist von 80 Proc. übergossen, worauf man den Niederschlag auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter bringt. Man wäscht ihn mit Weingeist aus, trocknet bei 130° und wägt (vergl. S. 449 ff.).

Zur Bestimmung des Natriums verdampft man das weingeistige Filtrat, bis aller Weingeist entwichen, verdünnt mit Wasser, erwärmt schwach unter Zusatz von Eisenfeile, um alles noch vorhandene Platin auszufällen, filtrirt, setzt zum Filtrat Chlorwasser zur Verwandlung des Eisenchlorürs in Chlorid, fällt mit Ammoniak das Eisenhydroxyd aus, filtrirt es ab und bestimmt im Filtrate das Natriumchlorid.

8) Schwefel. Der (etwa in Gestalt von Schwefelmetallen vorhandene) Schwefel wird in einer grösseren Portion, in etwa 5 g lufttrocknem Thon bestimmt. Man vermischt die Probe in einem trocknen Kolben mit gepulvertem, schwefelsäurefreiem Kaliumchlorat unter allmäligem Zusatz mässig concentrirter Salzsäure. Der Kolben wird mit einem Uhrglase bedeckt, längere Zeit stehen gelassen, dann mässig erwärmt, zuletzt auf einem Wasserbade, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht. Ist aller Schwefel in dieser Weise oxydirt, so wird mit viel Wasser verdünnt, das nicht Gelöste wird abfiltrirt; nach Verdampfung des Säureüberschusses fällt man die Schwefelsäure durch Bariumchlorid als Bariumsulfat. Die Fällung erfolgt in der fast siedenden Lösung, auch beim Absetzen des Niederschlages erwärmt man noch, giesst dann die klare Flüssigkeit durch ein Filter, versetzt den Niederschlag wieder mit siedendem Wasser, lässt absetzen, bringt dieses und schliesslich auch jenen aufs Filter, wäscht aus, trocknet, glüht das Bariumsulfat mässig und wägt, um aus dem Gewichte die Menge der Schwefelsäure zu berechnen.

II. *Abgekürzte Thonanalyse nach Richters*[1]). Von dem zu untersuchenden Thon werden 3 bis 4 g abgewogen, bei 120° C. getrocknet und bis zu völliger Aufschliessung mit Flusssäure behandelt. Die durch Zusatz von Salzsäure erhaltene salzsaure Lösung der schwefelsauren Salze wird in drei Theile getheilt; Theil 1 dient zur Bestimmung von Calcium und Magnesium; Theil 2 zu derjenigen des Aluminiums und Eisens; Theil 3 für die Alkalien.

Theil 1 (Calcium, Magnesium). In diesem werden Thonerde und Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt und abfiltrirt; aus dem Filtrat wird Calcium durch oxalsaures Ammoniak und aus dem Filtrat dieser Fällung Magnesium durch Zusatz von Natriumphosphat abgeschieden. Die Wägung der getrockneten Niederschläge und Berechnung ergiebt die Menge der genannten Körper.

Theil 2 (Thonerde und Eisenoxyd). In diesem Theile der Lösung bestimmt man das Eisen, indem man das Oxydsalz zunächst mit Zink zu Oxydul reducirt, letzteres mit Chamäleon titrirt und die berechnete Menge Eisenoxyd von der aus Theil 1 erhaltenen Menge Thonerde + Eisen abzieht, hieraus ergiebt sich dann auch die Menge der Thonerde.

---

[1]) Dessen Inauguraldissertation. Breslau 1868. Korn. — Wagner, Jahresbericht 1868, S. 401. — Bischof, feuerfeste Thone, Leipzig 1878.

Theil 3 (Alkalien). Schwefelsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Magnesia werden mit Aetzbaryt niedergeschlagen und abfiltrirt. Zum Filtrat setzt man Ammoncarbonat, dampft ein, filtrirt den Niederschlag ab, dampft die Flüssigkeit zur Trockne und glüht den Rückstand schliesslich zur Entfernung des Salmiaks. Zu dem Rückstande giebt man Wasser, fällt nochmals mit Ammoncarbonat die letzten Spuren Erden aus, filtrirt, dampft das Filtrat nochmals zur Trockne, glüht den Rückstand schwach, wägt die Alkalichloride und trennt darin das Kalium vom Natrium durch Platinchlorid.

Bestimmung der dem Thon mechanisch beigemischten Sandmenge. Hierzu wird 1 g Thon 12 Stunden lang bei 250 bis 300° mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure in einer Platinschale erhitzt, man fügt Wasser hinzu, filtrirt die aus Verbindungen abgeschiedene Kieselsäure nebst dem mechanisch beigemengten Sande ab und wäscht den Niederschlag aus. Die gebunden gewesene Kieselsäure wird dann durch siedende, ein wenig Natriumhydroxyd enthaltende Sodalösung aus dem Niederschlage gelöst, was vollständig geschehen ist, sobald das Filtrat mit Salmiak keine Trübung von Kieselsäure mehr giebt. Der zurückbleibende Sand wird auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Gesammtgehalt an Kieselsäure. Sowohl die chemisch gebundene als auch die als Sand vorhandene, wird durch Aufschliessen von 1 g Thon mit Natrium-Kalium-Carbonat in gewöhnlicher Weise bestimmt.

III. *Rationelle Thonanalyse nach Seger und Aron* [1]). Bei derselben wird der Thon zunächst geschlämmt, um dadurch die eigentliche Thonsubstanz von einer Korngrösse von 0,01 mm (vergl. oben) zu erhalten. Dieselbe wird bei 100 bis 130° C. getrocknet und gewogen. Hierauf behandelt man sie mit Salzsäure, um etwa vorhandenes Calciumcarbonat und Eisenhydroxyd auszuziehen, wäscht aus, trocknet und wägt. Nun schliesst man die Thonsubstanz durch 12- bis 15stündige Behandlung mit Schwefelsäure in der Hitze in einer Platinschale auf. Hierdurch wird das Silicat zersetzt unter Abscheidung von Kieselsäure, während die Thonerde von der Schwefelsäure gelöst wird. Den Kieselsäurerückstand behandelt man nun mit kochendem Natriumcarbonat (oder Kalium-Natrium-Carbonat), welches die aus dem Silicat durch Schwefelsäure freigemachte Kieselsäure auflöst. Alsdann wiederholt man diese Behandlung mit Schwefelsäure und ebenso die mit Natriumcarbonat und zwar so oft, bis das letztere aus dem Rückstande keine Kieselsäure mehr auflöst. In der Lösung befindet sich nun der gesammte Thon, in dem jetzt verbleibenden Rückstande dagegen alles Unlösbare (Quarzsand, Mineraltrümmer). Der Rückstand wird ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Seine nunmehrige Aufschliessung und Untersuchung auf dem oben beschriebenen Wege giebt seinen Gehalt an Kieselsäure und

[1]) Notizbl. 1874, S. 226. Zwick, Natur der Ziegelthone, S. 145.

Basen (Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium). Führt man nun eine chemische Analyse des Thongemenges aus, d. h. bestimmt den Gesammtgehalt desselben an Kieselsäure, Thonerde etc., führt hierauf die eben genannte Aufschliessung mit Schwefelsäure etc. aus und analysirt den in derselben unlöslichen Rückstand, so kann man unter Annahme, dass der letztere feldspathiger Natur ist, berechnen, wie gross die Menge der Mineraltrümmer und der Thonsubstanz ist.

Nach Seger ergaben die Elementaranalyse und die Aufschliessungen mit Schwefelsäure bei einem Ziegelthon von Rathenow:

	Gesammtgehalt	Der in Schwefelsäure unlösliche Rückstand enthält:
Kieselsäure	61,30	35,94
Aluminiumoxyd . . .	18,87	
Eisenoxyd	6,66	2,50
Calciumoxyd	0,85	
Magnesiumoxyd. . . .	1,20	0,20
Kalium- u. Natriumoxyd	3,30	1,23
Wasser	8,29	—
	100,47	39,87

Der Feldspath enthält auf 1 Thl. Thonerde (und Eisenoxyd) 3,51 Kieselsäure. Nach Analyse 1 enthält der Thon 2,5 Proc. Thonerde (und Eisenoxyd) im unlöslichen Rückstande, welche entsprechen (2,5 . 3,51) = 8,775 Proc. Kieselsäure, mit welcher sie verbunden sind. Diese 8,775 Proc. von 35,94 subtrahirt, ergiebt an Quarzsand = 27,165 Proc.

Die Menge der Mineraltrümmer beträgt = 12,705 Proc. und setzt sich zusammen aus:

Aluminiumoxyd und Eisenoxyd	2,5 Proc.
Magnesiumoxyd	0,2 „
Kalium- und Natriumoxyd . .	1,23 „
Kieselsäure	8,775 „
	12,705 Proc.

Diese Mineraltrümmer + dem Quarzgehalt betragen zusammen 39,87 Proc.; es beträgt also der Gehalt des Thones an Thonsubstanz 100 — 39,87 = 60,13 Proc. Hiernach stellt die rationelle Analyse die Zusammensetzung des Thones von Rathenow in seinen näheren Bestandtheilen folgenderweise dar:

Quarz	27,61 Proc.
Feldspath und andere Mineraltrümmer . . .	12,705 Proc.
Thonsubstanz	60,13 Proc.
	100,00 Proc.

Die Zusammensetzung dieser Thonsubstanz lässt sich ohne Weiteres erhalten, wenn man den in Schwefelsäure unlöslichen Theil von Kieselsäure und Thonerde etc. beziehungsweise von dem Gesammtgehalt an diesen Substanzen abzieht. In unserem Beispiel ist dieselbe:

Kieselsäure	(61,30 — 35,94)	=	25,36 Proc.
Aluminiumoxyd . . .	(18,87 — 2,50)	=	16,37 „
Eisenoxyd	(6,66)	=	6,66 „
Calciumoxyd	(0,85)	=	0,85 „
Magnesiumoxyd . . .	(1,20 — 0,20)	=	1,00 „
Kalium- u. Natriumoxyd	(3,30 — 1,23)	=	2,07 „
Wasser	(8,29)	=	8,29 „

Statt den bei der Behandlung mit Schwefelsäure bleibenden Rückstand des Feldspathes in der Thonsubstanz mit Kalium-Natrium-Carbonat zu behandeln, kann man ihn (nach Lindhorst[1]) auch mit Flusssäure aufschliessen und die Kieselsäure aus dem Verluste bestimmen. Hierbei gestattet dann dieselbe Probe eine genaue Bestimmung der Alkalien.

[Diese Feldspathbestimmung nach der rationellen Analyse hat namentlich Werth für die gefritteten Producte der Keramik (Porcellane, Fliesen, Glasuren), weil der Feldspath hier bei den benutzten Hitzegraden chemisch wirksam wird.]

C. Pyrometrische Untersuchung des Thones. *Uebersicht.* Von hervorragendster Wichtigkeit für die Beurtheilung eines Thones ist dessen Verhalten zum Feuer, ob er leicht oder schwer schmelzbar oder feuerbeständig ist, denn hiervon hängt die Brauchbarkeit für bestimmte Zwecke in erster Linie ab. Es ist daher begreiflich, dass den Momenten, welche die grössere oder geringere Feuerbeständigkeit bedingen, die grösste Aufmerksamkeit geschenkt wird und dass neben der chemischen die pyrometrische Untersuchung die erste Stelle einnimmt.

Die Untersuchungen von Bischof und Richters zeigen unzweifelhaft, dass das Verhalten eines Thones in der Hitze abhängt von seinem Gehalt an Thonerde, Kieselsäure und Flussmitteln und dass von zwei Thonen derjenige der strengflüssigere, welcher sowohl der Kieselsäure als den Flussmitteln gegenüber die grösste Menge Thonerde enthält. Ist das Verhältniss von Thon und Flussmitteln bei beiden dasselbe, so ist derjenige der strengflüssigere, der am wenigsten Kieselsäure enthält und umgekehrt; beträgt die letztere gleich viel, so ist die Feuerbeständigkeit gleich.

Mit Bischof kann man nun noch einen Schritt weiter gehen und auf Grund der durch die chemische Analyse ermittelten Mengen genannter Körper berechnen: a) wieviel Thonerde auf 1 Theil Flussmittel, b) wieviel Kieselsäure auf 1 Theil Thonerde kommt, wodurch man dann zwei

[1]) Thonindustriezeitung 1878, No. 49.

Werthe erhält, deren einer a) das Flussmittelverhältniss, der andere b) das Kieselsäureverhältniss darstellt.

Sobald der Thon zu den feuerfesten gehört, ist das kleinere von beiden Verhältnissen erfahrungsgemäss das letztere.

Bester Saarauer (Braunkohlen-) Thon enthielt auf 19,25 Thle. Thonerde 1 Thl. Flussmittel und auf 1 Thl. Thonerde 1,38 Thle. Kieselsäure.

Dividirt man den kleineren Kieselsäurewerth in den grösseren Flussmittelwerth, so resultirt ein Quotient — für genanntes Beispiel $\frac{19,25}{1,38}$ = 13,95 —, dessen Grösse den pyrometrischen Werth eines Thones andeutet. Aus Obigem erhellt, dass dieser Quotient sich in demselben Maasse vergrössern und verringern muss, wie sich die Feuerfestigkeit vergrössert oder verringert. Derselbe steigt bei den besten feuerfesten bis auf 14, fällt bei dem Ziegelthone bis unter 1.

Bischof glaubte sich zur Aufstellung solcher Feuerfestigkeitsquotienten für die Thone berechtigt, weil dieselben, aus den Analysen der Thone berechnet, in der That mit den durch die pyrometrische Probe erhaltenen Resultaten übereinstimmten. Sollte durch die Berechnung dieser Feuerfestigkeitsquotienten aus der chemischen Analyse auch die pyrometrische Prüfung nicht überflüssig gemacht werden, so gab sie doch Fingerzeige für die Beurtheilung eines fraglichen Rohmateriales. Dies gilt ganz besonders für die feuerfesten Thone. Dieselben sind durchschnittlich reiner und werden zur Hauptsache gebildet aus der Thonsubstanz (wasserhaltiges Aluminiumsilicat); enthalten sie Beimischungen in geringer Menge, so nähern sich dieselben in ihrem Verhalten im Feuer der Thonsubstanz sehr, d. h. sind wie diese feuerfest. Wird die Hitze beim Brande mehr und mehr gesteigert, tritt schliesslich eine Erweichung dieser Thone ein, so betheiligen sich alle Gemengtheile ziemlich gleichmässig und bilden mit einander neue chemische Verbindungen.

Diese gleichartige physikalische Beschaffenheit der Thongemengtheile gestattet aus der chemischen Analyse des Materials Schlüsse auf dessen Verhalten im Feuer zu ziehen. Anders steht es mit den unreinen, nicht feuerfesten Thonen, z. B. den Ziegelthonen. Zwar verdanken auch sie ihre Plasticität noch der Thonsubstanz, aber deren Menge ist durchschnittlich weit geringer, während die Menge der in ihren physikalischen Eigenschaften durchaus abweichenden Begleiter in Gestalt von Sand, Schluff etc. derart zunimmt, dass sie die Hauptmasse ausmachen. Das Verhalten der Componenten dieses Gemisches im Feuer — der Thonsubstanz einerseits, der Begleiter andererseits — ist aber ein total verschiedenes. Bei gewisser, nicht hochliegender Temperatur tritt bereits eine Erweichung, eine Frittung leicht schmelzbarer Gemengtheile und deren chemische Verbindung ein, während die Thonsubstanz und auch der Sand noch völlig indifferent bleiben und sich an der chemischen Action nicht betheiligen. Hieraus ist ersichtlich, dass aus der chemischen Pauschanalyse dieser Thone gezogene Schlüsse auf den pyrometrischen Werth oder dass

berechnete pyrometrische Quotienten sehr unsicher und unzuverlässig ausfallen müssen. In der That wird also hier die von Bischof [1]) erschlossene Gesetzmässigkeit in Bezug auf Gehalt an Thonsubstanz, Kieselsäure und Flussmitteln und sich daraus ergebende Feuerbeständigkeit mit Vorsicht anzuwenden sein und die chemische Analyse unbedingt von pyrometrischen Untersuchungen begleitet sein müssen.

Die pyrometrische Prüfung der Thone ist einerseits eine praktische andererseits eine mehr wissenschaftliche.

I. *Empirische Prüfung auf Feuerfestigkeit.* In den Fabriken für feuerfeste Producte wird folgende Prüfung angewandt. Ein Stück lufttrocknen Thones wird in 2 Theile getheilt. Die eine Hälfte brennt man, zerkleinert dann beide Theile für sich, vermischt sie innig durch Durcheinanderreiben, feuchtet das Gemenge an und formt daraus eine Anzahl Probekörper, die man nach dem Trocknen in Probiröfen längere Zeit einem heftigen Schmiedefeuer aussetzt und zwar in offenen und in geschlossenen Thongefässen. Die gebrannten Probestücke zeigen mehr oder weniger eine wohlerhaltene Form, einen reinen Bruch ohne Glanz, ohne Verglasung, noch sonst deutliche Anzeichen einer Erweichung oder Sinterung. In je höherem Grade die eben genannten Eigenschaften auftreten, um so feuerbeständiger ist der Thon.

Hierbei ist die möglichste Innehaltung eines bestimmten Temperaturgrades angezeigt, weil sonst die Resultate wenig zuverlässig ausfallen; gewöhnlich wird die Temperatur des Porcellanfeuers im Vollbrande bei den Versuchen vorausgesetzt. Hat man ein trocknes Thonpulver in einem Tiegel dieser Hitze ausgesetzt, und ist dasselbe nachher noch zwischen den Fingern zerreiblich, so gilt es als unbedingt feuerfest. Ist es zu einem lockeren, leicht zwischen den Fingern zerreiblichen Körper zusammengesintert, so ist der Thon zwar noch feuerfest, jedoch in geringerem Grade. Ist die Masse soweit zusammengesintert, dass sie auf dem Bruche porcellanartig glänzend erscheint oder gar glasig verschlackt, so ist der Thon nicht feuerfest.

Bei diesen Proben wird auch auf regelmässiges Schwinden gesehen, und dienen hierzu scharfkantige Proben in Gestalt kleiner Tetraëder, die nicht reissen noch sich verziehen und werfen dürfen. Ausserdem beobachtet man noch, welcher Weise aus der Feuerung herrührende Stoffe auf die Thonmasse einwirken und stellt je nach dem Befunde noch Proben in grösserem Maassstabe an.

Von dem Verhalten eines Ziegelthones überzeugt man sich, indem man Probeziegel aus dem reinen Thon und aus Gemischen denselben mit verschiedenen Mengen Sand oder sonstigen Magerungsmitteln herstellt und diese Ziegel dann in einem Ziegel- oder sonstigen Ofen längere Zeit brennt. Aus der Farbe, dem Aussehen derselben, ob sie dicht, verzogen, rissig, oberflächlich verglast oder gesintert, aus der Art, wie der Brenn-

[1]) Bischof, Die feuerfesten Thone, S. 92.

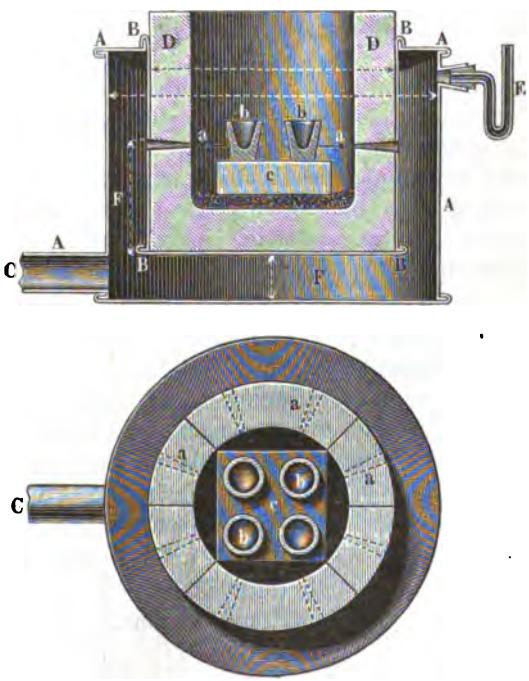
stoff und die Gase auf die Probesteine wirken, lassen sich vorläufige Schlüsse auf die Güte des Rohmaterials ziehen.

Auch durch das Löthrohr lassen sich vorläufige Proben anstellen. Es wird etwas Thon gepulvert, mit Wasser angerührt, dann auf einen festen Körper gestrichen und getrocknet. Von dieser Masse nimmt man eine kleine Menge an das Häkchen eines Platindrahtes und setzt es der Löthrohrflamme aus. Ist der Thon leicht schmelzbar, so bildet sich nach 2 bis 3 Minuten eine Perle, die nach dem Erkalten aufgebläht, schlackenartig, glänzend erscheint; ist er feuerfest, so sintert er nicht und verändert sich nicht wesentlich in seiner Structur.

II. *Pyrometrische Prüfung nach C. Otto* [1]). Diese von C. Otto, früherem Chemiker der Fabrik feuerfester Steine und Producte von Vygen u. Co. in Duisburg a. Rh., angegebene einfache Prüfung ist eine vergleichende, indem sie einen fraglichen Thon mit einem anderen von bekannter Feuerfestigkeit vergleicht. Nach derselben formt man sich von den zu prüfenden Thonen je zwei Steine von 12 : 7 : 4,5 cm Ausdehnung und zwar aus einer Mischung von zur Hälfte ungebranntem, zur Hälfte gebranntem Thon. Diese beiden Steine werden auf eine etwa 7 cm hohe, quadratische Unterlage aus feuerfestem Material gelegt und zwar so,

Fig. 180.

Fig. 181.



[1]) Dingler's Journ. Bd. 163, S. 193.

dass zwei diagonale Ecken (Fig. 180 a. v. S.) sich berühren (*aa*). An die wechselweise leeren Stellen (*bb*) der Unterlage kommen dann zwei Steine gleicher Grösse aus demjenigen Thone, mit welchem man den fraglichen vergleichen will. Diese vier Probesteine werden nun der Hitze eines Sefström'schen Gebläseofens ausgesetzt. Derselbe (Fig. 181 a. v. S.) hat 30 cm Weite und 54 cm Höhe, ist mit acht schmiedeeisernen Düsen *a* von je 1 cm Weite versehen, die gleichmässig in der Peripherie vertheilt sind und 10 cm über der Sohle einmünden. Die Düsen werden durch ein gemeinsames Gebläse (*C*) mit Luft gespeist, welche mit einer Pressung von 15 mm Quecksilber (durch Manometer *E* gemessen) einströmt.

In diesen Ofen werden die vier Probesteine eingesetzt, mit Holzkohlen bedeckt, der Raum zwischen Düsen und Probesteinen wird mit wallnussgrossen Korkstücken beschickt und nun wird unter Anlassen des Gebläses so lange erhitzt, bis einer der Thone schmilzt. Nach dem Erkalten ersieht man, welcher der Thone der strengflüssigere ist.

Die beiden Probesteine müssen hierbei gleicherweise von der Hitze angegriffen sein; ist dies nicht der Fall, so war die Hitze infolge Verstopfung von Düsen oder ungleichmässiger Brennstoffentwickelung ungleich und der Versuch ist zu wiederholen.

Bei dieser Probe ist für Thone, welche zu Kesselfeuerungen brauchbar sein sollen, bei einer Windpressung von 7,5 mm zwei Stunden, bei einer Windpressung von 15 mm eine Stunde erforderlich, von dem Punkte an gerechnet, wo die Rothgluth beginnt.

Die Probe ist leicht ausführbar, schliesst sich auch der praktischen Verwendung des Materials unmittelbar an, aber sie lässt doch nur die vergleichsweise Beurtheilung der Materialien zu, eine übersichtliche Einordnung verschiedener ist nicht möglich. Auch wird die Beurtheilung unter Umständen höchst schwierig, da präcise Kennzeichen, die nur eine Deutung zulassen, häufig nicht eintreten. Zwar sind grössere pyrometrische Verschiedenheiten bemerklich, kleinere aber verschwinden.

III. *Indirecte pyrometrische Prüfung nach Richters und Bischof.* Uebersicht. Zur zuverlässigen Beurtheilung der Feuerfestigkeit eines Thones bedarf es zuerst bestimmter, hoher, leicht controlirbarer Temperaturgrade, welchen man denselben so lange aussetzt, bis gewisse Erscheinungen der Veränderung eintreten.

Da die Feuerbeständigkeit der Thone immerhin eine grosse ist, bedarf man zur Temperaturbestimmung Körper von bekanntem, aber höherem Schmelzpunkte. Gegenwärtig benutzt man hierzu nach dem Vorgange Otto's, Richter's, Bischof's u. A. allgemein

die Gussstahl-
die Schmiedeeisen-, } Schmelzhitze.
die Platin-

Die Untersuchung constatirt dann zunächst allgemein, ob der Thon oder ein Gemenge desselben mit bestimmten Zusätzen bei einer jener

Temperaturen (oder darunter und darüber) schmelzbar, bezüglich feuerfest ist.

Die gleichmässige Erhitzung während einer bestimmten Zeit und durch die ganze Masse ist nicht ohne Schwierigkeit und setzt einen Schmelzapparat voraus, der eine genaue Ueberwachung und Regelung aller Verbrennungsvorgänge, unbeschadet für die eigentliche Beobachtung, zulässt. Dies ist der Fall bei den Gebläseöfen von Sefström und von Deville, die man gegenwärtig dazu gebraucht.

Die Kennzeichen der beginnenden oder eingetretenen Schmelzung sind von ganz besonderer Bedeutung. Bei homogenen schmelzbaren Körpern, z. B. Metallen oder chemischen Verbindungen, lässt sich die Verflüssigung leicht und scharf durch das Auge constatiren, sie tritt unter Voraussetzung gleichmässiger Hitze im bestimmten Momente und mit scharf beobachtbaren Kennzeichen auf. Anders bei den Thonen, die ja nicht homogen und aus Gemischen von bei oft sehr verschiedenen Temperaturen schmelzbaren Körpern bestehen. Die Kennzeichen der beginnenden und fortschreitenden Verflüssigung sind unbestimmte. Der eine Thon giebt bei Erweichung eine glasige Rinde, schwillt in Folge entstehender innerer Hohlräume auf; der andere zerfliesst zu einem flüssigen Glase oder zu einem glänzenden Email, welches meist noch durch Metalloxyde verschieden gefärbt erscheint; der dritte giebt eine aufgeblähte, blasige, gefärbte, schlackenartige Masse u. s. w. Die Kennzeichen sind also ungemein schwankend und je nachdem man den Schwerpunkt auf das eine oder das andere legt, muss die Interpretation zu ganz verschiedenen Urtheilen über die Feuerfestigkeit des vorliegenden Materiales führen. Es ist mit Dank anzuerkennen, dass Bischof, dessen Beobachtungen wir auf diesem Felde folgen, diese Unsicherheit durch Einführung ganz bestimmter Kriterien zu beseitigen suchte. Er benutzt zur Kennzeichnung der Schmelzung den Bruch der erhitzten Thonproben und vergleicht diesen mit dem Bruche des Porcellans und der Fayence. Die Bruchfläche des Porcellans erscheint halbglasig, wasserdicht, an der Zunge weder klebend noch sonstwie wasseransaugend; diejenige der Fayence zeigt nichts von Verglasung, ist an der feuchten Lippe anhängend und wasseransaugend. Zieht man mit einer mit Tinte gefüllten Schreibfeder einen Strich an der Bruchfläche des Porcellans, so bleibt derselbe scharf markirt, an der Fayence hingegen zieht die Flüssigkeit sogleich ein, die Conturen werden ungenau, unrein, verblassen auch. Diese Probe gestattet also zuverlässig zu erkennen, ob der fragliche Thon, einer bestimmten Temperatur ausgesetzt, Zeichen beginnender Schmelzung aufweist oder nicht, zu welcher Classe von Materialien er also zu rechnen.

Da die Untersuchung häufig nur constatiren will, ob der fragliche Thon leichter oder schwerer schmelzbar als ein anderer für bestimmte Zwecke brauchbarer (Normalthon), so wird vielfach derselbe gleichzeitig mit dem Normalthone einer bestimmten Temperatur ausgesetzt, um dann das Aussehen der Glühproben direct mit einander zu vergleichen.

Diesen indirecten Weg der Untersuchung haben **Richters** und **Bischof** mit Erfolg betreten. Dieselben gehen von einem bestimmten Thone (**Normalthon**) von grosser Feuerfestigkeit aus, und modificiren nun den fraglichen Thon durch Zusätze verschiedener Quantität derart in seinem Verhalten im Feuer, dass derselbe für einen bestimmten Hitzegrad ein dem Normalthon gleiches Verhalten zeigt. Aus der Menge des Zusatzes ergiebt sich, bezogen auf den Normalthon, die Feuerfestigkeit des fraglichen Thones in einer bestimmten Zahl. Als Zusätze wandte Richters Thonerde an, Bischof hingegen Kieselsäure und (gegenwärtig) ein Gemisch von Kieselsäure und Thonerde.

1) **Thonerdemethode nach Richters**[1]). Diese Methode ist besonders zur Untersuchung solcher Thone geeignet, die keine bedeutende Feuerfestigkeit zeigen und bereits in der Schmelzhitze des Schmiedeeisens Zeichen der Schmelzung erkennen lassen. Als Zusatz dient Thonerde, durch welche, in gewissen Mengen zugesetzt, sich jeder Thon für einen gewissen selbst hohen Hitzegrad unschmelzbar machen lässt. Selbstverständlich erfordert ein leichtflüssiger Thon grössere, ein strengflüssiger geringere Mengen Thonerde. Schon $^1/_{10}$ des Gewichtes an Thonerde dem fraglichen Thone zugesetzt, erhöht die Feuerbeständigkeit bedeutend.

Nach dieser Methode ermittelt man die Menge Thonerde, welche zuzusetzen ist, damit der fragliche Thon bei einer 2 Stunden langen intensiven Weissgluth (Schmiedeeisenschmelzhitze) ein ganz bestimmtes Verhalten, nämlich Glasirung (also weder Sinterung noch starke glänzende Flussrinde) zeige. Den bestimmten Temperaturgrad bemisst man darnach, dass eine mit dem Gemische gleichzeitig geglühte Controlprobe ein gleiches, schwach glasirtes Aussehen zeigt. Diese Controlprobe besteht aus einem Gemenge von weissem Saarauer Thon Nr. 3 mit $^2/_{10}$ seines Gewichtes an Thonerde. Die Zusammensetzung dieses Thones von Saarau (Schlesien bei Schweidnitz) ist:

Aluminiumoxyd	47,31
Eisenoxyd	0,56
Kaliumoxyd	0,46
Glühverlust	5,70
Kieselsäure, chem. geb.	19,99
Wasser	25,84

Hat man einen Thon, welcher bei dieser Hitze unglasirt bleibt, ist also seine Feuerbeständigkeit an sich schon eine bedeutende, so wird ihm Kieselsäure in 10 Thln. seines Gewichtes zugegeben, so lange bis Glasirung eintritt.

Bei Ausführung der Probe wird aus dem lufttrocknen, feingeriebenen Thon ein 2 cm langes und 4 mm starkes dreiseitiges Prisma von 1 g

---

[1]) Inaug. Dissert. Breslau. Dingl. Journ. 1869, S. 59. **Zwick**, Natur der Ziegelthone, S. 192.

Gewicht geformt und dieses mit 0 bezeichnet. Nun vermischt man eine bestimmte Menge des Thones, z. B. 1 g, mit $^1/_{10}$ bis zu $^{10}/_{10}$ ihres Gewichtes (also hier $^1/_{10}$ — 1 g) an reiner Thonerde; eine andere Menge des Thones vermischt man ebenso mit $^1/_{10}$ bis $^{10}/_{10}$ ihres Gewichtes an reinem Quarzpulver, formt aus beiden Gemischen Prismen von genannter Grösse und bezeichnet sie, entsprechend ihrem Gehalte an Thonerde bez. Kieselerde, mit den Nummern 1 bis 10.

Natürlich kann man die eine oder die andere dieser Mischungen (entweder die mit Thonerde oder Kieselsäure) ersparen, wenn man sich durch eine vorherige Probe überzeugt, ob der fragliche Thon bei oben genannter Hitze schmilzt oder nicht.

Die für die Proben gebrauchte Thonerde stellt man sich aus Kryolith, die Kieselsäure aus Bergkrystall her.

Die numerirten Prismen kommen nun in 54 mm weite und ebenso tiefe Tiegel von bestem feuerfesten Thon mit 6 mm starken Wandungen und werden auf Chamottestücke in einen 62 cm hohen und 43 cm weiten Windofen, der mit einem Schornstein communicirt, eingestellt und erhitzt. In einem solchen Ofen kann man mit Anwendung von 50 kg Koks 100 g Schmiedeeisen in 2 Stunden zu einem compacten Regulus schmelzen — Beweis, dass die Schmiedeeisenschmelzhitze erreicht wird.

Nach zweistündiger derartiger Erhitzung lässt man den Ofen erkalten, nimmt die Tiegel heraus und besichtigt die Proben. — Um die Feuerfestigkeit des fraglichen Thones durch eine Zahl auszudrücken, bezeichnet Richters jeden Thon, der eines Quarzzusatzes bedurfte, um nach solchem Glühen die charakteristische Glasirung zu zeigen, allgemein mit dem Zeichen +; dagegen jeden, der einen Thonerdezusatz erforderte, mit dem Zeichen —; wenn der fragliche Thon ohne Zusatz beim Glühen sich oberflächlich glasirt, so erhält er das Zeichen $\pm$. Den genannten Zeichen werden nun die Zehntheile vom Gewichte des Thones an Thonerde oder Quarz in der betreffenden Zahl vorgesetzt, welche dann angiebt, welche Menge der betreffenden Zusätze er bedurfte, um ein der Controlprobe ähnliches Verhalten zu zeigen.

Hätte bei der Probe das Gemisch des Thones mit $^2/_{10}$ seines Gewichtes an Quarz die genannte Glasirung gezeigt, so wäre seine Feuerbeständigkeit + 2, also grösser als die der Controlprobe; hätte dagegen das Gemisch mit $^3/_{10}$ Thonerde dies Verhalten ergeben, so wäre die Feuerbeständigkeit — 3, also geringer als die der Controlprobe.

Richters betont, dass diese Methode zu vergleichsweisen Bestimmungen der Feuerfestigkeit sehr gute Dienste leiste.

2) Thonerde-Kieselsäure-Methode nach Bischof[1]). Nach Bischof leidet die Thonerde-Methode Richters' daran, dass schon $^1/_{10}$ Thonerdezusatz eine sehr bedeutende Aenderung in der Schmelzbarkeit

[1]) Dingl. Journ. 1870. 170. 268. C. Bischof, Die feuerf. Thone 47. Dingl. Jahrb. d. Baugew. 1871. 133.

eines Thones erzeugen kann, wobei sich natürlich die Messscala sehr verengt und die Fehlerquellen grösser werden. Auch muss, um ein zuverlässiges Resultat zu verbürgen, der vorausgesetzte Temperaturgrad genau innegehalten werden. Bischof glaubt die Fehler dieser sowie der von ihm früher benutzten Kieselsäure-Methode dadurch zu umgehen, dass er ein Gemisch von reiner Kieselsäure und Thonerde als Zusatz für die Prüfung benutzt. Dieses Gemisch setzt er sich zusammen aus gleichen Gewichtstheilen reiner Thonerde und reiner Kieselsäure und nennt eine solche Mischung „Normalgemenge". Die für dasselbe nothwendige Kieselsäure stellt man aus Wasserglas mit Salzsäure dar. Der Niederschlag von Kieselsäure ist sorgfältig mit destillirtem Wasser auszuwaschen; die Kieselsäure darf, mit Flusssäure behandelt, keinen Rückstand hinterlassen und muss Schmiedeeisen-, ja fast Platinschmelzhitze ertragen und dabei so locker bleiben, dass sie sich mit dem Fingernagel abschaben lässt.

Die Thonerde wird aus Ammoniakalaun erhalten, durch Fällen mit Aetzammoniak und sorgfältiges Auswaschen des Niederschlages. Auch Kryoliththonerde ist anwendbar, wenn man sie zerreibt, siebt, dann stark glüht, mit destillirtem Wasser und Salzsäure übergiesst und so lange behandelt bis sie nicht mehr aufbraust. Der sauer reagirende Rückstand von Thonerde wird mit Wasser vollkommen ausgesüsst und darf bei anzustellenden Proben keine Spur von Kieselsäure, Eisen, Erden und Alkalien zeigen; beim heftigsten Glühen muss er porös bleiben.

Beide Körper werden vor ihrer Anwendung zur Austreibung des Hydratwassers unter allmäliger Steigerung der Temperatur in halbgefüllten, gut geschlossenen Tiegeln stark geglüht, dann werden von jeder die zu benutzenden gleichen Gewichtstheile abgewogen, innig mit einander verrieben, mit Wasser gehörig durchknetet, darauf in kleine Kuchen geformt, diese trocknet und verreibt man und glüht das erhaltene Pulver. — Dieses „Normalgemenge" ist in einer mit Gummistöpsel verschliessbaren Flasche aufzubewahren. Es erweicht selbst bei Platinschmelzhitze nicht und ist feuerbeständiger als die besten Thone; bei Schmiedeeisenschmelztemperatur bildet es eine erdige, lose, leicht Wasser ansaugende Masse.

Setzt man von dem Normalgemenge irgend einem Thone zu, so wird dieser leichter schmelzbar, und zwar um so mehr, je weniger feuerfest der Thon war. Man wird also von dem Normalgemenge um so mehr gebrauchen, um einen angenommenen Grad der Schmelzbarkeit für eine constante Temperatur zu erreichen, je leichtflüssiger der Thon ist.

Als Repräsentant einer ungeschmolzenen Masse, welche leicht Flüssigkeit ansaugt, gilt die Fayence, als Repräsentant einer geschmolzenen, wasserdichten das Porcellan.

Thone, die nach der Glühprobe porös und wasseransaugend bleiben, sind unschmelzbar; dichte, porcellanartig, nicht mehr Wasser ansaugende hingegen schmelzbar. Bei jenen wird ein darauf gezogener Tintenstrich

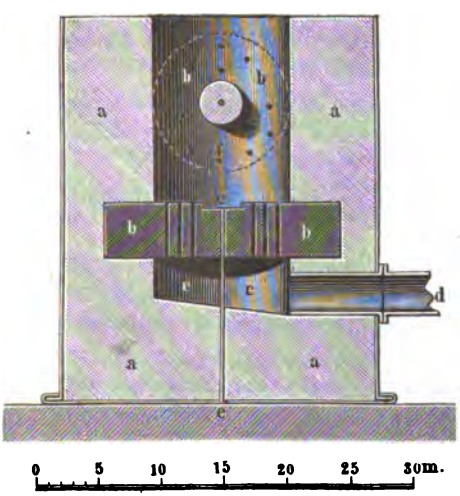
in Folge der Aufsaugung sogleich breiter und blasser, bei diesen bleibt er scharf markirt.

Die Probe wird nach Bischof folgenderart angestellt. Man nimmt 1 g des zu prüfenden Thones, zerreibt ihn innig im Achatmörser, glüht ihn 10 Minuten lang, kühlt im Chlorcalciumglase ab und wägt mehrere Portionen à $^1/_{10}$ g ab. Jetzt giebt man zu einer Portion $^1/_{10}$, zur zweiten $^2/_{10}$, zur dritten $^3/_{10}$ bis zur zehnten, welche $^{10}/_{10}$ Normalgemenge empfängt, man vermischt so innig wie bereits angedeutet und formt aus der Masse 6 mm lange und 4 mm dicke, kantige Cylinderchen, die man nach der Menge der darin enthaltenen Substanzen signirt.

Diese Probecylinder sind jetzt scharf zu trocknen und dann in einem Deville'schen Ofen auf einem 5 cm hohen Cementansatz der Probehitze auszusetzen, einer Temperatur, bei welcher ein runder $3^1/_2$ mm starker Eisendraht abschmilzt. Zur Erzeugung dieser Temperatur dient Deville's Ofen mit Doppelgebläse, dessen Wind unter 1 bis 2 mm Druck unter dem Rost, auf dem der Tiegel steht, einströmt.

Deville's Ofen (Fig. 182) besteht aus einem Blechcylinder von 30 cm Höhe und 25 cm Durchmesser, welcher mit einer 7 cm starken Chamottemasse *a* ausgefüttert ist. Der Rost, in der Figur bei *bb* im Querschnitt eingezeichnet, wird von einer 3,5 cm dicken Eisenplatte gebildet, die 13,5 cm über dem Boden liegt und von 15 Canälen durchbohrt ist. In der Mitte desselben befindet sich ein verticaler Kreis von $4^1/_2$ cm Durchmesser, der den 5 cm hohen Untersatz aufnimmt, auf welchen der Tiegel mit den Proben zu stehen kommt. Die Luft wird durch ein Doppelgebläse bei *d* eingeführt, gelangt in die Windkammer *cc* und vertheilt sich in die Rostlöcher. Die Windpressung beträgt 1 bis 2 mm Quecksilber.

Fig. 182.



Der Untersatz wird genau in seiner Längenaxe bei *ee* durchbohrt; durch die Durchbohrung wird der Probedraht gesteckt, dessen umgebogenes Ende in der Thonmasse des Untersatzes liegt — so tief als der Tiegel Wandstärke hat — und mit Thonmasse verschmiert. Das zweite Ende des Drahtes läuft durch eine beiderseitig geschlossene Metallröhre nach aussen und trägt hier ein $^1/_3$ kg schweres Gewicht, dessen Herabfallen

eine Glocke bewegt und das Abschmelzen des Drahtes anzeigt. Diese Einrichtung gestattet den Temperaturgrad genau einzuhalten, auch die Hitzezone stets auf den Theil des Ofens, wo der Tiegel steht, zu verlegen. Uebrigens giebt man zur Beseitigung jeden Zweifels stets Controlproben des Normalthones vermischt mit dem Normalgemenge in den Tiegel.

Der Probetiegel ist $4^1/_4$ cm hoch, oben $3^3/_4$ cm, unten 2 cm weit, seine Wandung $^1/_2$ cm dick; der Untersatz ist 5 cm hoch, unten $4^1/_2$ cm, oben $2^1/_2$ cm breit. Die Probecylinder werden in ein ebenso gearbeitetes offenes ausgeglühtes Tiegelchen eingelegt und mit diesem eingesetzt. Der zu den Schmelztiegeln, zum Untersatze etc. verbrauchte Thon muss selbstverständlich bei Schmiedeeisenschmelzhitze nicht schmelzbar sein.

Das Feuer schürt man mit gleich grossen Koksstücken.

Nimmt man den Garnkirker Thon als Ausgangspunkt, als Normalthon, und die Mischung von 1 Gewichtstheil desselben mit 1 Gewichtstheil des Normalgemenges als „Normalsatz" und oberste Stufe der Feuerbeständigkeitsscala der Thone, ebenso zu Controlproben, so lässt sich das Verhalten der anderen feuerfesten Thone nach diesem Maassstabe scharf und deutlich feststellen, auch ihre Strengflüssigkeit in Procenten ausdrücken und somit eine Classificirung der Thone ermöglichen.

1) Als Ausgangspunkt nimmt Bischof also die Strengflüssigkeit des Normalsatzes = 1 Thl. Garnkirker Thon und 1 Thl. Normalgemenge bei Schmiedeeisenschmelzhitze = 100.

2) Multiplicirt er jedes Vielfache des Normalgemenges, welches dem Thone zuzusetzen war, damit er ein dem Normalsatze gleiches Verhalten zeige, und subtrahirt das Product von 100.

3) Die herauskommende Zahl drückt die Feuerbeständigkeit in Procenten aus.

Beispiel. Musste man zu 1 g des fraglichen Thones 3 g des Normalgemenges geben, damit dieser bei Schmiedeeisenschmelzhitze ein dem Normalthon gleiches Verhalten zeige, so ist seine Strengflüssigkeit $100 - 3 \cdot 10 = 70$ Proc. etc.

Auf Grund dieser Thatsachen und seiner Versuche unterscheidet Bischof sieben Classen der feuerfesten Thone und charakterisirt dieselben (— wir folgen ihm in Kürze —) also:

I. Classe: *Steinkohlenthone.* Schieferthone der Steinkohlenformation, kohlehaltig und von geringem Bindevermögen. Zeigen den höchsten Grad der Feuerbeständigkeit und sind darum von hohem Werth für pyrotechnische Zwecke, namentlich für die Gussstahlfabriken, für Kernschächte und Hohöfen etc. kaum Strengflüssigkeit = 100 Proc.

Ausgezeichnet namentlich: Schieferthon von Garnkirk, bei Glasgow in Schottland auftretend, wechselgelagert mit Steinkohlenflötzen, Kohleneisenstein und Kohlensandstein, 3 bis 6 Fuss mächtig, durch Bergbau gefördert, auf Halden von 15 bis 20 Fuss Höhe geworfen, circa 2 bis 3 Jahre liegen gelassen, um seine Qualität zu erhöhen.

Seine Farbe schieferblaugrau, zerkleinert feines körniges Pulver, zerfällt in Wasser nicht und zischt auch nicht. Beim Glühen schwärzt er sich und brennt sich dann gelblich weiss. Für sich der annähernden Schmiedeeisenschmelzhitze unterworfen, zeigt er keine Formänderung und innerlich und äusserlich mattes Aussehen, er ist ritzbar, an der Zunge noch wenig anhaftend. Bei wirklicher Schmiedeeisenschmelzhitze erweicht er wenig, aber ohne Abrundung. Mit dem Normalgemenge dieser Hitze ausgesetzt, zeigt er kein Anzeichen der Schmelzung, sondern bleibt vollkommen erdig.

Dem Garnkirker Thone stehen sehr nahe die Thone von Gartscherik und von Cowen, der Wales I- und der Derby-Thon; hieran reihen sich die besten Thone von Stourbridge, die schwedischen Thone, ein Thon aus den Steinkohlengruben bei Saarbrücken und ein solcher aus den bei Waldenburg.

II. Classe: *Kaoline.* Eigentliche Kaoline, d. h. solche auf primärer Lagerstätte. Feuerbeständigkeit des geschlämmten Kaolin 70 bis 60 Proc.; magere Thone, zur Porcellanfabrikation, für Glasöfen etc. gebraucht.

Repräsentant: Die geschlämmte Porcellanerde von Zettlitz (Dorf $^3/_4$ Stunden nördlich von Carlsbad in Bömen), aus Granit entstanden, grauweiss. Bei annähernder Schmiedeeisenschmelzhitze und für sich schwindet Zettlitzer Porcellanerde stark, bleibt aber äusserlich ohne Glanz, obwohl der Bruch porcellanartig und völlig dicht. Bei wirklicher Schmiedeeisenschmelzhitze ohne bemerkbare Veränderung; bei letzterer und mit dem Normalgemenge vermischt, bei 2fachem Zusatze noch porcellanartig, bei 3- bis 4fachem Wasser ansaugend [1]).

III. Classe, enthält zwei Gruppen. *Gruppe* 1 *kieselreich, rein aber wenig bindend.* Repräsentant: Thon von Saarau bei Königszelt in Schlesien. 300 bis 400 Morgen grosses Lager, Mächtigkeit 40 bis 150 Fuss, wahrscheinlich aus Granit entstanden, auf dem er lagert. Farbe weiss, Stich ins Graue. Bei annähernder Schmiedeeisenschmelzhitze und für sich schwindet er wenig, äusserlich glasirt, innerlich körnig, wenig glänzend; bei wirklicher Schmiedeeisenschmelzhitze glasirt er stärker. Mit Normalgemenge im 1- bis 6fachen Verhältniss werden Proben mit dem 1- bis 4fachen Zusatze porcellanartig, mit dem 5fachen hingegen wasseransaugend. Strengflüssigkeit zwischen 60 bis 50 (näher an 50) Proc.

Hierher gehören auch die Rohkaoline (die flussmittelfreien), wie sie zu Kapseln für die Procellanfabrikation, zum Bau von Puddel- und Schweissöfen Anwendung finden. Sie verdienen immer noch das Prädicat: sehr feuerbeständig.

---

[1]) Siehe übrigens weiter unten.

III. Classe, Gruppe 2: Fette feuerfeste Thone mit hohem Bindevermögen. Repräsentant: Die belgischen Thone, auftretend im Steinkohlengebirge (Uebergangskalk) von Andennes bei Namur schieferfarbig. Beste Sorte die von Strud-Maiseroul.

Annähernde Schmiedeeisenschmelzhitze für sich erweicht den Thon unter Abrundung der Kanten; Masse äusserlich zusammenhängend.

Wirkliche Schmiedeeisenschmelzhitze erweicht ihn stärker. Mit Normalgemenge in 1- bis 6facher Menge vermischt: bei 1- bis 4facher Menge porcellanartig, dicht, bei 5facher erdig. Strengflüssigkeit also zwischen 50 bis 60 Proc., etwas höher als bei dem Saarauer. Anwendung des Thones zu Zinkmuffeln, Glasretorten, Glashäfen.

IV. Classe: Fette Thone von hohem Bindevermögen und hoher Strengflüssigkeit; obwohl diese Classe mit der zweiten Gruppe übereinstimmt, zählt sie Bischof in eine besondere Classe.

Repräsentant: Thon von Mühlheim a. Rh. Bei annähernder Schmiedeeisenschmelzhitze erweicht er, bei wirklicher Schmiedeeisenschmelzhitze erweicht er stärker.

Mit 1- bis 5facher Menge Normalgemenge wird er porcellanartig, mit 6facher erdig. Strengflüssigkeit zwischen 40 bis 50 Proc. (45 Proc.). Dient als Ersatzmittel der belgischen Thone.

V. Classe: Kaolinartige Thone von secundärer Lagerstätte. Bedeutendes Bindevermögen. Benutzt für Glashäfen etc. Repräsentant: Grünstädter Thon oder Grünstädter Hafnererde, Grünstädt (Hettenleidelheim), Rheinpfalz, aus Porphyr entstanden (Donnersberg besteht daraus). Bei annähernder Schmiedeeisenschmelzhitze erweicht er und glasirt. Bei wirklicher Schmiedeeisenschmelzhitze erweicht er stärker.

Mit dem 1- bis 6fachen Normalgemenge wird er porcellanartig, mit dem 6- bis 7fachen wasseransaugend, Strengflüssigkeit also 30 Proc.

VI. Classe: Mittelmässige Braunkohlenthone. Dieselben besitzen hohes Bindevermögen und billigen Preis, obwohl ihre Strengflüssigkeit gering ist. Anwendung zur Fabrikation feuerfester Steine. Repräsentant: Hessischer Thon von Mönchsberg. Bei annähernder Schmiedeeisenschmelzhitze erweicht er, bei wirklicher Schmiedeeisenschmelzhitze bildet er eine blasighöhlige Schlacke.

Mit Normalgemenge wird er im 1- bis 7fachen Verhältniss porcellanartig, im 8fachen porös. Strengflüssigkeit also 20 Proc.

VII. Classe: Gewöhnliche Braunkohlenthone. Ueberall auftretend, wo die Braunkohlenformation auftritt, ausgezeichnet durch bedeutendes Bindevermögen, benutzt zu feuerfesten Steinen. Repräsentant: Thon von Niederpleis an der Sieg. Bei annähernder Schmiedeeisenschmelzhitze schmilzt er zu Email, bei wirklicher Schmiedeeisenschmelzhitze schmilzt er vollständig.

Mit Normalgemenge wird er im 1- bis 7fachen Verhältniss porcellanartig, im 8- bis 9fachen wasseransaugend. Strengflüssigkeit 10 bis 15 Proc.

In Bezug auf die Glühproben bemerkt Bischof schliesslich noch, dass es gerathen scheine, zur vorläufigen Einreihung eines unbekannten Thones in eine der genannten Classe, eine kleine Probe desselben gleichzeitig mit Proben von Normalthonen den verschiedenen Hitzegraden auszusetzen. Die Veränderungen dieser Probe deuten schon die Classe an, in welche er gehört, erst dann schreitet man zur näheren Untersuchung in oben angedeuteter Weise. Zu genauerer vorläufiger Ermittelung kann man ausser dem (aus 1 Thl. Kieselsäure und 1 Thl. Thonerde bestehenden) Normalgemenge noch ein zweites aus 1,2 Gew.-Thln. Kieselsäure und 1 Gew.-Thl. Thonerde und ein drittes aus 1,4 Gew.-Thln. Kieselsäure und 1 Gew.-Thl. Thonerde anwenden und den fraglichen Thon in verschiedenen Proben und Verhältnissen mit gleichen Gewichtsmengen dieser verschiedenen Normalgemenge vermischen. Bei leichter schmelzbarem Thone wird unter Anwendung des weniger sauren Gemenges und bedeutender Hitze der porcellanartige Bruch eher zum Vorschein kommen als bei schwerer schmelzbaren (Dingler's Journ. 1869. 194, 420).

Die chemische Zusammensetzung vorgenannter sieben Classen von Thonen drückt Bischof in ihren Repräsentanten durch folgende Formeln aus, die wir übersichtlich unter einander stellen.

I. Cl. Garnkirkthon . .	$6{,}00\,(Al_2O_3, 1{,}40\,SiO_3) + RO$.
Saarauer Thon No. I	$16{,}39\,(Al_2O_3, 2{,}01\,SiO_3) + RO$ (1863).
(ausgesucht und analysirt)	$19{,}25\,(Al_2O_3, 1{,}38\,SiO_3) + RO$ (1870).
II. Cl. Geschlämmter Kaolin von Zettlitz	$12{,}82\,(Al_2O_3, 1{,}35\,SiO_3) + RO$.
III. Cl. Thon von Saarau No. III.	$14{,}15\,(Al_2O_3, 5{,}01\,SiO_3) + RO$ (Richters).
Bester belgischer Thon	$6{,}86\,(Al_2O_3, 1{,}63\,SiO_3) + RO$.
IV. Cl. Thon von Mühlheim	$5{,}96\,(Al_2O_3, 1{,}51\,SiO_3) + RO$.
V. Cl. Grünstädter Thon	$3{,}65\,(Al_2O_3, 1{,}54\,SiO_3) + RO$.
VI. Cl. Thon von Oberkaufungen . . .	$4{,}41\,(Al_2O_3, 2{,}37\,SiO_3) + RO$.
VII. Cl. Thon von Niederpleis	$3{,}89\,(Al_2O_3, 2{,}37\,SiO_3) + RO$.

(Dingl. Journ. 1870. 198, 413.)

D. Prüfung des Thones auf Bindevermögen, Plasticität, Schwindung und Porosität. *Uebersicht.* Obwohl die Thone das Resultat eines Verwitterungsprocesses und die meisten auch noch eines nachherigen Schlämmprocesses sind und hiernach structurlose, amorphe Massen darstellen müssen, so sind die das Gemisch bildenden Substanzen doch nicht immer gleichmässig vertheilt, auch zeigen diese selbst, je nach

dem Grade der Verwitterung, noch Reste der dem Muttergestein eigenen Structur. Die Thonsubstanz besteht häufig aus ungemein zarten Blättchen, der beigemengte Mineralstaub (Schluff) zeigt tafelförmige Theilchen aus Quarz- und Glimmerblättchen, Feldspathkörnchen, Infusorienpanzern etc.; der Sand endlich erscheint bald rundlich, bald eckig, pulverig mehlartig. Die verschiedene Form dieser Theile hat natürlich verschiedene physikalische Eigenschaften (Zusammenhang, Geschmeidigkeit, Biegsamkeit, wasseransaugende Kraft, Schwere etc.) im Gefolge, und bedingt ein verschiedenes Verhalten und Anwendung eigenthümlicher Operationen bei der Verarbeitung.

Diejenigen Eigenschaften, auf welche es am meisten ankommt, sind das Bindevermögen, die Plasticität, Schwindung und Porosität, zu deren Untersuchung folgende praktische Proben gebräuchlich sind:

1) *Bestimmung des Bindevermögens.* a) Mit Hülfe von Sand unter Beobachtung des Abstaubens. Man vermischt den pulverisirten Thon je nach seiner Fettigkeit mit dem Ein-, Zwei- oder Mehrfachen seines Gewichtes an fein zerriebenem Quarzpulver, dessen Korngrösse sich durch ein Sieb mit 500 Maschen per qcm bestimmt. Man vermischt Thon und Quarzpulver innig, formt aus dem Gemische kleine Cylinder, numerirt sie mit der Zahl, die dem Sandzusatze entspricht und trocknet nun dieselben. Mit diesen Cylindern streicht man dann gelinde an dem Ballen des Zeigefingers und beachtet ein Abstauben oder Abreiben der Masse, welches für einen bestimmten Thon stets bei einem bestimmten Gehalt an Quarzpulver eintritt. Die abgeriebenen Theilchen selbst ziemlich gleichbindender Thone zeigen hinsichtlich ihrer Form und Grösse noch kleine Verschiedenheiten. Bei dieser Probe wird erst die Oberflächenschicht dieserweise abgerieben, damit sich dann die eigentliche Untersuchung auf die innere Schicht erstrecken kann. Die Probe, welche sich noch eben streichen lässt, ohne leichtes und erhebliches Abreiben der Theilchen, dient als Ausgangs- und Normalmischung für die Beurtheilung. Bestände sie z. B. aus 1 Thl. Thon und 5 Thln. Quarzpulver, so ist das Bindevermögen $(B) = 5$ [1]).

Nach Bischof [2]) kann man zweckmässiger so verfahren, dass man einen Pinsel an einem rechtwinklig an einer horizontalen und drehbaren Welle befindlichen Arme befestigt, die Proben dem Pinsel gegenüber und so, dass er über dieselben übergreift, fest aufstellt und dann den Pinsel über dieselben führt. Diese Methode gewinnt noch an Sicherheit durch Regelung des Abmessens und der Kornbeschaffenheit des Sandzusatzes. Bischof schlägt vor, reinen Quarzsand durch ein Sieb von 225 Maschen per Quadratcentimeter zu schlagen, dann den Staubsand durch ein solches von 1296 Maschen zu entfernen, von diesem feinen und feinsten Sande

[1]) C. Bischof, Die feuerfesten Thone. Leipzig, Quandt u. Händel.

[2]) Thonindustrieztg. 1877, S. 304. Dingler's Journ., S. 226, 195. Industrieztg. für 1877, S. 332, 343. Töpfer- und Zieglerztg. 1877, S. 243, 251, 254.

gleiche Volumen zu vermischen und diese Mischung als Zusatz zu 0,1 ccm feinst geriebenen und durch das 225-Maschensieb gegangenen Thonpulvers zu benutzen. Der Wasserzusatz ist so zu bemessen, dass die Proben einen annähernd gleich steifen Brei darstellen zur Formung der Cylinder. An diesen getrockneten und eingespannten Proben wird nun der Pinsel 25 mal, also in 50 Strichen auf- und abgeführt und als Norm das Erscheinen eines deutlichen Abreibens mit concavem Ansehen der Reibfläche genommen. Mit dieser Methode lässt sich die Magerung eines fetten Thones auf 10 Proc. sicher nachweisen.

b) Mit Hülfe von Sand unter Beobachtung der Zerdrückbarkeit. Hierbei benutzt man ebenfalls aus Thon- und Quarzpulver in obiger Weise hergestellte Stäbe, trocknet dieselben an der Luft bei 20 bis 25° C., legt sie dann über zwei Latten, die in gewissem, für alle Proben gleichem, Abstande sich befinden, hängt an die Mitte der Stäbe zwischen die Unterstützungspunkte eine Wagschale mit Gewichten und vermehrt die letzteren allmälig, bis das Zerbrechen des Stäbchens eintritt. Für diese Versuche, wobei man, wie zu ersehen, die Bindekraft aus der Bruchfestigkeit ermittelt, dürften Apparate ähnlich denjenigen zur Cementprüfung zweckmässig zu benutzen sein.

c) Mit Hülfe der von dem Thone aufgenommenen Wassermenge. Die plastischen Thone besitzen, wie bereits gesagt, die grösste Bindekraft und bedeutendste Wasseraufnahmefähigkeit. Sie verlangen hiernach eine grössere Wassermenge, um einen gewissen Grad von Weichheit und Bildsamkeit zu erreichen, als magere. Aus der Menge des zuzusetzenden Wassers lässt sich also ein Schluss auf die Grösse des Bindevermögens ziehen, unter Voraussetzung, dass Bindekraft und Wassermenge proportional sei. Je grösser die von dem Thon aufgenommene Wassermenge ist, desto mehr Zeit ist erforderlich, ihm dieselbe wieder zu entziehen.

Zur Bestimmung der Wassermenge werden etwa 20 bis 25 g gepulverten Thones über Schwefelsäure so lange getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr eintritt. Hierauf bringt man die Thonmenge in ein gewogenes Becherglas, übergiesst mit destillirtem Wasser und lässt zwölf Stunden stehen, damit sich die Thonmasse absetze. Jetzt wird das nicht aufgenommene Wasser vorsichtig mit einem Heber abgezogen, das Becherglas mit dem Thon eine Stunde über Schwefelsäure gestellt, dann gewogen. Je mehr Wasser der Thon aufgenommen hat, desto grösser ist das Bindevermögen.

2) *Bestimmung der Plasticität.* Hierzu dienen folgende Proben. Man formt sich aus dem mit einer gewissen Menge Wasser angemachten Thon einen längeren Cylinder und biegt denselben zu einem Ringe zusammen. Hierbei darf die Masse weder Risse erhalten noch brechen. Oder man formt Kugeln von verschiedener Grösse und drückt diese bis auf die

Hälfte ihres ersten Durchmessers zu einem flachen Kuchen; die Peripherie derselben darf hierbei keine Risse erhalten. Hat man zwei Thone, so lassen sich dieselben vergleichend prüfen, indem man sie mit einer bestimmten gleichen Menge Wasser anmacht, dann in lange Fäden presst und beobachtet, welcher von den herabhängenden Fäden sich am längsten durch die eigene Schwere zieht, ohne zu zerreissen.

3) *Bestimmung der Schwindung der Thone.* Die Schwindung der Thone wird nach der Methode von Aron [1]) folgenderweise bestimmt. Der fragliche Thon wird im Schöne'schen Schlämmapparat (S. 1003) bei der minimalen Stromgeschwindigkeit von 0,008 mm per Secunde abgeschlämmt. Die Schlämmflüssigkeit wird nun der Ruhe überlassen, bis sich die Thonmasse abgesetzt hat, das Wasser abgezogen, worauf man die Thonmilch auf ein über eine trockne Gypsplatte gebreitetes dichtes Tuch giesst. Hat sich der Teig genügend verdickt, so entfernt man denselben und bringt ihn in eine Gypsform, in welcher er die Form einer mässig dicken cylindrischen Scheibe annimmt. Sobald sich dieselbe von der Form ablösen lässt, bringt man sie auf eine gewogene Glasplatte, glättet die Oberfläche, zieht einen Durchmesser in Gestalt eines feinen Striches darüber, grenzt von diesem durch zwei auf ihm senkrecht der Peripherie möglichst naheliegende feine Schnitte ein Stück ab und misst dessen Länge mit einem, mit Nonius und Fadenkreuz versehenen Lineal möglichst genau.

Ist die Entfernung beider Marken gemessen, so wird die Glasplatte sammt der Thonscheibe gewogen; es ergiebt sich hierbei das Gewicht der letzteren. Dieselbe wird nun an der Luft getrocknet und dabei die Entfernung der Marken wiederholt gemessen, auch die Glasplatte wird gewogen. Man erfährt dadurch die Menge des verdunsteten Wassers und die zugehörige Schwindung.

Zeigt sich an der Luft keine Gewichtsabnahme mehr, so wird die Trocknung bei einer allmälig bis 130° gesteigerten Temperatur fortgesetzt, bis das Gewicht constant bleibt. Die letzte Wägung und Messung der Entfernung beider Marken ergiebt den Gesammtwasserverlust und die Gesammtschwindung; man ersieht bei den wiederholten Wägungen und Messungen, inwieweit die Wasserverdunstung von Schwindung begleitet ist.

4) *Bestimmung der Porosität.* Dieselbe untersucht man nach Aron in der Weise, dass man eine bei 0,48 mm Stromgeschwindigkeit per Secunde übergeschlämmte Thonsubstanz in Prismen formt, diese trocknet, brennt und wägt. Dieselben werden dann in ein Becherglas gebracht, mit destillirtem Wasser übergossen und gekocht, bis alle Luft aus den Poren entwichen ist. Hierauf lässt man sie unter Wasser ab-

[1]) Notizbl. f. Fabrik. von Ziegeln, Thonw. etc. 1873, S. 167. Zwick, Natur der Ziegelthone 1878. Wien, Hartleben.

kühlen, nimmt sie heraus, trocknet sie oberflächlich und wägt. Die Gewichtsdifferenz giebt die eingesogene Wassermenge und diese ist das Maass der Porosität. Die Zuverlässigkeit und Schärfe dieser Probe wird dadurch beeinträchtigt, dass in der Thonmasse neben den eigentlichen Poren noch zufällige Hohlräume und Luftblasen vorhanden sind, die sich natürlich auch mit Wasser füllen.

Betrieb und Erzeugniss. Uebersicht. Die beim Betriebe entstehenden Zwischenproducte der Thonwaarenfabrikation sind die aus den passenden Thonen mit oder ohne Zusätze nach deren gehöriger Vorbereitung hergestellten „Massen", die Glasuren (Feldspath-, Blei-, Kochsalz-, Emailglasuren) und Farben (Flussmittel mit Metalloxyden).

Die Endproducte sind die Thonwaaren. Da sie im Ganzen ebenfalls Gemische von Silicaten darstellen, so gestaltet sich ihre chemische Untersuchung nach dem für die Rohstoffe angedeuteten Gange. Da es sich hierbei vielfach um Ermittelung gewisser Beimischungen handelt, welche eine charakteristische Eigenschaft (z. B. Färbung einer Glasur etc.) hervorbringen, so muss in vielen Fällen der quantitativen eine genaue qualitative Analyse vorangehen.

Zuweilen kommt es nur auf Bestimmung einzelner Bestandtheile an, auf deren Prüfung und Abscheidung sich die Analyse dann beschränkt. So z. B. wird nicht selten die Prüfung glasirter Töpfergeschirre auf ihre Gesundheitschädlichkeit nothwendig, und zwar namentlich bezüglich der Bleiglasur.

Bleiglasuren. Für die Prüfung derselben sind zuweilen ganz bestimmte Vorschriften gegeben. Eine solche hat z. B. die Regierung von Franken dahin angeordnet: Es sollen die Gefässe mit einer zur Hälfte aus Wasser und Essig bestehenden und mit je einem Esslöffel Salz auf jede Maass versetzter Flüssigkeit angefüllt, zugedeckt und eine Viertelstunde lang ausgekocht werden. Nach dem Erkalten soll die Flüssigkeit mit Schwefelammonium auf Blei geprüft werden. Erfolgt ein brauner oder schwarzer Niederschlag, so ist die Procedur des Auskochens mit neuer Flüssigkeit zu wiederholen und im Fall dann mit Schwefelammonium wieder ein brauner oder schwarzer Niederschlag entsteht, das Geschirr als gesundheitsgefährlich zu betrachten. Ebermayer bemerkt dazu [1]), dass es vorzuziehen sei, nicht zu kochen, da der Essig dadurch schwächer werde, vielmehr schwachen käuflichen Essig mit dem Vierfachen an Wasser zu verdünnen, per Liter 50 g Kochsalz zuzusetzen und die Flüssigkeit längere Zeit, etwa acht bis zwölf Stunden, in den Töpfen zu belassen. Pro Topf reicht $^1/_4$ Liter aus, dieser Essig wird dann mit Schwefelammonium auf Blei geprüft. Die Töpfe sind gesundheitsschädlich, wenn dunkelbraune Färbung oder schwarzer Niederschlag entsteht, nicht aber, wenn sich die Flüssigkeit nur gelb färbt.

[1]) Dingl. Journ. Bd. 223, S. 98.

Als bedenklich zurückgestellte Töpfe werden ausgewaschen und nochmals geprüft und können, falls kein Niederschlag entsteht, als unschädlich erachtet werden.

Zur Erkennung einer schlecht eingebrannten Bleiglasur empfehlen die Industrieblätter [1]), man solle einen Tropfen Essig einige Zeit in dem Gefässe stehen lassen, dann ein Stückchen reinen granulirten Zinks hineinlegen, welches sich bei schlecht eingebrannter Glasur mit einer grauen, krystallinischen Schicht von metallischem Blei bedeckt.

Nach M. Müller [Braunschweig] [2]) kann man zur schnellen Nachweisung des Bleies und Kupfers in Emaillen und Gläsern das Verhalten derselben in der Stichflamme des Löthrohres oder der Gebläsegaslampe benutzen. Ein Stückchen bleifreies Glas dieser ausgesetzt erleidet keine Veränderung; bleihaltiges dagegen verändert sich derart, dass man nach dem Erkalten die Oberfläche mit einem schwarzen, oft in Regenbogenfarben schillernden Ueberzuge bedeckt findet. Die Schwärzung rührt von metallischem Blei her, das sich in Form feiner mikroskopischer Tröpfchen in der Glasmasse ausschied. Zinngläser und Emaillen verändern sich unter gleichen Verhältnissen nicht. Dieserweise lässt sich die Glasur eines Kochgeschirrs leicht auf etwaigen Bleigehalt untersuchen. Noch empfindlicher wird die Reaction, wenn man die Probe in ein Glasrohr bringt und von aussen unter gleichzeitigem Hindurchleiten eines reducirenden Gases, z. B. Leuchtgas, erhitzt. Etwa vorhandenes Bleioxyd ergiebt Schwärzung in intensiver Weise, Zinnoxyd einen schwärzlichen metallischen Reflex, der aber bei nachherigem Glühen vor der Gebläseflamme wieder verschwindet.

Zusammensetzung der Massen und Glasuren. Die Untersuchung geschieht auf trocknem und auf nassem Wege. Auf jenem werden die auf Grund der Analyse des Rohmateriales bestimmten Gewichtsmengen der einzelnen Stoffe, nachdem sie gehörig vorbereitet sind, trocken abgewogen, dann gemischt. Vielfach ist — namentlich auch in England — die „Nassmischung" im Gebrauch. Jedes Material wird für sich gemahlen, nachher mit Wasser angerührt, dann auf ein bestimmtes Volumengewicht (Pintengewicht) gebracht und mit den anderen Materialien nach bestimmten Volumen zusammengemischt. So ist z. B. für Steingut allgemein im Gebrauch:

Die Pinte Brei von				Feuerstein zu	32	Unzen
„	„	„	„	Cornishstone	32	„
„	„	„	„	Chinaclay (Kaolin)	26	„
„	„	„	„	Blue- oder Ballclay (fetter Thon)	24	„

Das Mischungsverhältniss bestimmt man in Zollen der Bottich- oder Pintenhöhe, z. B. lässt man einlaufen:

---

[1]) Töpfer- und Zieglerzeitung 1878, 28.
[2]) Sprechsaal 1880, S. 270.

5 Zoll hoch Cornishstonebrei, darauf
7 „ „ Feuersteinbrei, dann
14 „ „ Chinaclaybrei, endlich
20 „ „ Blueclaybrei,

und mischt diese Materialien.

Das Trockengewicht der Mischung erfährt man durch Verdampfung des Wassers einer Pinte Brei oder mehrerer Pinten und Bestimmung des Durchschnittes.

Feuerstein wird zu Schwankungen im Trockengewicht nicht führen, wohl aber die in der Steingut- und Porcellanfabrikation benutzten Quarzsande, welche zuweilen in verschiedenen Schichten selbst einer Grube sehr verschieden thonhaltig sind, denn das specif. Gew. des Quarzes ist 2,69, das der Thonsubstanz dagegen nur 2,21. Die grössere oder geringere Verwitterung des Cornishstones führt ebenfalls Schwankungen herbei. Bei der Trockenmischung können Abweichungen nur durch Verschiedenheit des Feuchtigkeitsgehaltes der Materialien entstehen, sie ist mit geringeren Fehlerquellen verbunden als die Nassmischung.

In der königl. Porcellanmanufactur zu Charlottenburg hat man die Methode, den Inhalt breiförmiger Massen an Trockensubstanz in bestimmten Volumen des Breies durch Eintrocknung und Wägung zu ermitteln, seit Langem verlassen und durch folgende ersetzt[1]):

Eine Flasche von bekanntem Inhalt (z. B. 100 ccm) wird mit dem gut durchgerührten Brei gefüllt, durch einen eingeschliffenen Stöpsel verschlossen und gewogen. Das Gewicht des Inhalts ergiebt sich durch Abzug des Flaschengewichtes; das Trockengewicht lässt sich unter Anwendung folgender Betrachtung berechnen. Es sei v Gewicht des Inhalts der Flasche in Cubikcentimetern oder Grammen Wasser, b Gewicht des Breies in der Flasche in Grammen, t Gewicht der Trockensubstanz dieses Breies, s specifisches Gewicht der Trockensubstanz, V Inhalt des zum Versatz verwendeten Messgefässes in Litern oder Kilogramm Wasser, T Gewicht der Trockensubstanz des Breies in V; dann ist das Gewicht des Breies in Flasche b gleich dem Gewichte der im Brei enthaltenen Trockensubstanz t und dem Gewichte des darin enthaltenen Wassers. Dieses letztere ist aber gleich dem Gewichte v des Inhaltes der mit Wasser ganz erfüllten Flasche weniger dem Gewichte desjenigen Theiles Wasser, welcher durch die Trockensubstanz verdrängt ist. Nun ist aber das Gewicht der Trockensubstanz t, deren specif. Gewicht s, mithin $\frac{t}{s}$ das Gewicht des durch die Trockensubstanz im Brei verdrängten Wassers, mithin $v - \frac{t}{s}$ das Gewicht des in dem Brei der Flasche enthaltenen Wassers.

[1]) G. Herzog, Thonindustriezeitung 1877, S. 384.

Man hat also:

$$b = t + v - \frac{t}{s}, \qquad \text{I}$$

$$b = t\left(1 - \frac{1}{s}\right) + v,$$

$$b = \frac{s-1}{s}\, t + v,$$

woraus sich das Gewicht der Trockensubstanz im Brei ergiebt zu:

$$t = \frac{s}{s-1}\left(b - v\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{II}$$

Es steht aber das Gewicht der Trockensubstanz in der Flasche zu derjenigen im Messgefäss in demselben Verhältniss wie die Inhalte beide also:

$$t : v = T : V,$$

also ist:

$$T = \frac{V}{v}\, t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{III}$$

Wird der Werth von t aus Gleichung II in die letzte Gleichung eingesetzt, so erhält man:

$$T = \frac{V}{v} \cdot \frac{s}{s-1} \cdot \left(b - v\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{IV}$$

Gesetzt, das Gewicht des Breies in Flasche b betrage $= 126{,}35\,g$, der Inhalt der Flasche $v = 100$ ccm oder Gramm Wasser, das specif. Gewicht der Trockensubstanz $s = 2{,}583$, das Volumen des Messgefässes $V = 50$ oder kg Wasser, so bekommt man das Gewicht der im Messgefässe enthaltenen Trockensubstanz nach Gleichung IV:

$$T = \frac{50}{100} \cdot \frac{2{,}583}{1{,}583}\left(126{,}35 - 100\right)$$

$$= \frac{1}{2} \cdot \frac{2{,}583}{1{,}583} \cdot 26{,}35 = 21{,}5 \text{ kg}.$$

Die Rechnung lässt sich beseitigen, wenn man eine Tabelle entwirft, aus welcher das Trockengewicht T des im Messgefässe enthaltenen Breies abgelesen werden kann, sobald das Gewicht b des in der Flasche enthaltenen Breies bestimmt ist. Diese Tabelle wird praktisch so eingerichtet, dass man die Gewichte an Trockensubstanz im Brei des Messgefässes stets um 1 kg wachsen lässt und die diesen Gewichten entsprechenden Gewichte des Breies in der Flasche dabei notirt. Es wird zu diesem Zwecke aus Gleichung IV der Werth für b entwickelt. Derselbe ist:

$$b = v + \frac{s-1}{s}\,\frac{v}{V}\,T \qquad \text{V}$$

welcher Werth, wie diese Gleichung zeigt, eine arithmetische Reihe bildet, wenn T stetig um 1 wächst; die Differenz der Reihe ist

$$\frac{s-1}{s} \cdot \frac{v}{V}$$

Werden nun hierzu die oben benutzten Zahlenwerthe für die Constanten v, V und s benutzt, so erhält man für die Werthe von 20 bis 25 kg Gewicht der Trockensubstanz im Brei des Mischgefässes die nachfolgenden Zahlen. Die Grösse der Differenz der arithmetischen Reihe ergiebt sich, wenn

$$v = 100\,\text{g},\ V = 50\,\text{kg} \text{ und } s = 2{,}583$$

zu

$$\frac{1{,}583}{2{,}583} \cdot \frac{100}{50} = \frac{1{,}583 \,.\, 2}{2{,}583} = 1{,}2257$$

und das dem Gewicht von 20 kg Trockensubstanz entsprechende Breigewicht der Flasche nach Gleichung V zu

$$100 + 1{,}2257 \,.\, 20 = 124{,}514\,\text{g},$$

aus welchen Werthen man die Tabelle erhält:

Gewicht der Trockensubstanz im Messgefäss, kg	Gewicht des Breies in der Flasche, g
20	124,51
21	125,74
22	126,97
23	128,19
24	129,42
25	130,64

Hierzu fügt man zur Bestimmung der Bruchtheile des Gewichtes an Trockensubstanz noch eine Tafel wie nachstehende:

Gewicht der Trockensubstanz kg	Gewicht des Breies g
0,1	0,12
0,2	0,25
0,3	0,37
0,4	0,49
0,5	0,61
0,6	0,74
0,7	0,86
0,8	0,98
0,9	1,10

Soll nun mittelst dieser Tabelle und Hülfstafel das Gewicht der Trockensubstanz bestimmt werden, wenn, wie im obigen Zahlenbeispiel angenommen, das Gewicht des Breies in der Flasche zu 126,35 g ermittelt

ist, so geht man mit dieser Zahl in die Tabelle und findet als nächst kleinere darin 125,74 verzeichnet, welchem Werthe ein Gewicht an Trockensubstanz im Messgefässe von 21 kg entspricht. Das gefundene Breigewicht von 126,35 kg ist aber um 0,61 g grösser als 125,74; man geht nun mit diesem Reste in die Tafel für die Bruchtheile und findet, dass dieser genau 0,5 kg entspricht, dass also 21,5 kg das Gewicht der Trockensubstanz eines Messgefässes voll untersuchten Breies ist, wie dies bereits oben durch directe Rechnung gefunden wurde. Man sieht aus den obigen Tabellen, dass 0,12 g Breigewicht in der Flasche von 100 ccm einem Trockengewichte von 0,1 kg entsprechen, dass man also sehr wohl mit dieser Methode noch 0,01 kg bestimmen könnte, wenn es von praktischem Werthe wäre. Vorausgesetzt ist hierbei, dass man eine Wage zur Verfügung hat, welche bei 500 g Belastung noch 0,01 g mit Sicherheit angiebt, eine Annahme, die sich überall da bestätigt finden dürfte, wo eine Benutzung dieser Methode nothwendig ist.

Hervorzuheben ist noch, dass es bei der Berechnung dieser Tabellen am zweckmässigsten ist, sie als arithmetische Reihen, d. h. durch stete Addition der Differenz, hier 1,2257, zum vorhergehenden Gliede zu bilden und in beliebigen Intervallen, etwa von 10 zu 10 kg, die Richtigkeit der Glieder durch die mittelst directer Rechnung nach Gleichung V gefundenen Werthe zu controliren. Man ist dann vollständig sicher, dass jeder Fehler ausgeschlossen ist, wenn die controlirten Glieder richtig sind, und ist dies letztere nicht der Fall, so ist der Fehler schnell gefunden, da er innerhalb einer gewissen Anzahl Glieder der Reihe enthalten sein muss. Nach vollständiger Feststellung der Glieder der Reihe kürzt man dieselben auf soviel Bruchstellen ab, als beim Wägen des Breies noch bestimmt werden. Es ist dies wichtig für Erlangung der besten Näherungswerthe.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts, was hier als bekannt vorausgesetzt wurde, ist ebenfalls leicht. Nach Gleichung I ist

$$b = t + v - \frac{t}{s},$$

also

$$\frac{t}{s} = t + v - b,$$

also

$$s = \frac{t}{t + v - b} \quad \ldots\ldots\ldots \text{VI}$$

Das specifische Gewicht der im Brei enthaltenen Körper wird demnach gefunden, wenn man das Gewicht t der in dem Brei der Flasche enthaldenen Trockensubstanz durch eine Zahl dividirt, welche man erhält, wenn man zu diesem Gewichte t das Gewicht des Wasserinhaltes der Flasche v addirt und von dieser Summe das Gewicht des in der Flasche enthaltenen Breies, in welchem das Gewicht t an trockner Substanz enthalten war, subtrahirt. Zur Bestimmung des Gewichtes t giesst man, nachdem das Gewicht

des Breies b festgestellt ist, den Brei aus der Flasche in ein tarirtes Gefäss, am besten aus Porcellan, spült die Flasche nach, verdampft das Wasser vorsichtig, trocknet den Rückstand bei 120° C. bis das Gewicht constant bleibt und berechnet mit dem gefundenen Gewicht nach Gleichung VI das specifische Gewicht.

Betrug der Trockenrückstand der 126,35 g Brei 43,0 g, so ergiebt sich nach Gleichung VI das specifische Gewicht

$$\frac{43{,}0}{43{,}0 + 100 - 126{,}35} = \frac{43}{143 - 126{,}35} = \frac{43}{16{,}85} = 2{,}583.$$

Diese Methode gestattet, den Gehalt der Glasuren an fester Substanz zu bestimmen; die Praxis begnügt sich, die Glasurstärke durch Eintauchen eines Geschirrscherbens in den Glasurbrei zu ermitteln, was auch dem geübten Glasurer vollkommen befriedigend gelingt.

Auch durch das Aräometer lässt sich das specifische Gewicht bestimmen, so lange der Brei (wie bei Glasuren) dünnflüssig genug ist, um der Spindel die nöthige Beweglichkeit zu gestatten.

Nach Gleichung IV ist nämlich

$$T = \frac{V}{v} \cdot \frac{s}{s-1} \cdot (b - v) \text{ oder}$$

$$T = V \cdot \frac{s}{s-1} \left(\frac{b}{v} - 1\right).$$

Nennt man das specifische Gewicht durch Einsenken des Aräometers erhalten S, so geht die Gleichung, da

$$S = \frac{b}{v},$$

über in

$$T = V \frac{s}{s-1} \cdot (S - 1).$$

Der Werth von S für Entwickelung der obigen Tabelle ist

$$S = 1 + \frac{T s - 1}{V s}.$$

Die Rechnung wird, wie früher angegeben, ausgeführt.

Brennprocess. Die richtige Leitung des Brennprocesses zum Zweck möglichster Ausnutzung der für die Feuerung benutzten Brennstoffe, Schutz der Waaren vor schädlichen Einflüssen der Brenngase und Erzeugung passender Temperaturen spielt auch für die Thonwaaren-Industrie eine Hauptrolle. Ja sie gewinnt hier eine erhöhte Bedeutung, da die Producte den eigentlichen Werth einer widerstandsfähigen Masse mit gewissen, die Form und die Zusammensetzung betreffenden Eigenschaften erst durch den Brennprocess erhalten. Hierfür kommt es speciell darauf an, zu untersuchen, unter welchen Bedingungen der

Brennprocess am vortheilhaftesten für einen bestimmten Rohstoff und das Product verläuft. Hierbei sind zu berücksichtigen: Höhe der Temperatur, Dauer, Bestandtheile der Flammengase verschiedener Feuerungen und Brennstoffe, Veränderung derselben, Einfluss auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Thonmasse u. s. w.

Zweierlei tritt auch hier in den Vordergrund: 1) Die Messung der Temperaturhöhe, 2) die Untersuchung der Flammengase. Für beides sind die anzuwendenden Methoden bereits an anderer Stelle beschrieben und zwar unter Pyrometrie (S. 39) und Gasuntersuchung im Capitel Eisen (S. 235). Es bleibt nur zu bemerken, dass zur Untersuchung der Feuergase in den Brennöfen meistens der Orsat'sche Apparat mit den von Fischer vorgenommenen kleinen Aenderungen [1]), ebenso die Bunte'sche Gasbürette [2]) mit Vortheil benutzt werden. Auch Schwackhofer in Wien hat einen Apparat zur Bestimmung der Essengase construirt [3]), der die Uebelstände des Orsat'schen (leichte Zerbrechlichkeit, Ungenauigkeit, leichtes Uebersteigen der Flüssigkeiten) vermeiden soll.

Endlich muss noch erwähnt werden, dass für den richtigen Gang des Feuers bei den Brennöfen die Zugregulirung besonders wichtig ist, welche möglich wird durch den von Scheurer-Kestner construirten Zugmesser [4]).

---

[1]) Dingl. Journ. 1878 S. 151. 250.
[2]) Zwick, Jahrbuch der Thonwaarenindustrie 1879 S. 181 und 186.
[3]) Beschrieben in Zwick's Jahrb. d. Thonwaarenind. 1878 S. 162.
[4]) Zwick, Natur der Ziegelthone S. 557.

XXI.

Glas.

Uebersicht. Der Betrieb unterliegt meist nur einer indirecten Beaufsichtigung, nämlich durch Untersuchung der Rohstoffe und des Haupterzeugnisses, des Glases. Nur vom Rohstoff und Erzeugniss wird daher im Folgenden die Rede sein. Wichtige Fingerzeige liefert hierfür die Kenntniss der Zusammensetzung der verschiedenen Glasarten; diese soll daher zunächst besprochen werden.

Bestandtheile des Glases. Unter Glas im allgemeinen Sinne des Wortes versteht man auf feuerflüssigem Wege entstandene, vollkommen amorphe Massen von muschligem Bruche, welche farblos oder mehr oder minder gefärbt, durchsichtig, durchscheinend oder vollkommen undurchsichtig sein können. Nie sind die hier in Betracht kommenden Körper einfache Verbindungen, sondern sie enthalten Basen der verschiedensten Art in wechselnder Menge mit Kieselsäure verbunden. Solche Gläser finden sich an manchen Orten schon fertig gebildet in der Natur vor; denn bei der Entstehung unserer Erdkruste haben ja Glasbildungsprocesse und rückwärts wieder sogenannte Entglasungserscheinungen eine wichtige Rolle gespielt.

Der Begriff „Glas“ im technischen Sinne geht weniger weit, als eben auseinander gesetzt. Das Glas, wie es heute für die verschiedensten Zwecke im Grossen erzeugt wird, muss conform seiner Verwendung und Herstellung gewissen Anforderungen Genüge leisten, welche eine bestimmtere, wennschon auch noch immer in ziemlich grossen Grenzen schwankende, Zusammensetzung bedingen. Bei hoher Temperatur vollkommen „blank“ schmelzend, muss es völlig dünnflüssig werden und bei langsamer Abkühlung nicht plötzlich erstarren, sondern eine langsam zäher und dickflüssiger werdende Consistenz annehmen. Nur wenn ein Glasfluss mit dieser Eigenschaft begabt ist, wird es möglich, ihm in der

üblichen Weise die Form zu geben. Ferner bedingt die Verwendung der aus Glas gefertigten Gegenstände eine oft weitgehende Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien, vor allen Dingen dürfen lange fortgesetzte atmosphärische Einflüsse nicht den mindesten schädigenden Einfluss auf die hochglänzende Oberfläche ausüben. Gewisse andere Eigenschaften, als: Lichtbrechungsvermögen und Klang, sind gleichfalls von der Zusammensetzung abhängig, ebenso auch die Annahme specieller Färbungen durch bestimmte Metalloxyde oder Metalle.

Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien und Atmosphärilien und Verarbeitbarkeit des Glases bedingen es, dass dasselbe neben Kieselsäure noch zwei Metalloxyde enthalte, wovon das eine, ein Oxyd der Alkalimetalle (Kalium oder Natrium), das andere eine sogenannte Erde (Kalk oder neuerdings auch Baryt) oder ein Schwermetalloxyd (Bleioxyd, seltener Zinkoxyd) sein muss. Die procentische Zusammensetzung der genannten Bestandtheile kann jedoch eine ausserordentlich verschiedene sein, ja sie schwankt thatsächlich bei Gläsern, welche demselben Zwecke gleich gut entsprechen, innerhalb ziemlich bedeutender Grenzen. Die Chemie des Glases, wie überhaupt die Chemie der bei hoher Temperatur sich vollziehenden Verbindungen und Zersetzungen, ist noch sehr mangelhaft studirt und es ist ein Unding, für das Glas Formeln aufstellen zu wollen. Es unterliegt keinem Zweifel, dass das Glas gar keine einheitliche Verbindung vorstellt, wir haben es mit einem Gemenge verschiedener Verbindungen zu thun, welche bei schneller Abkühlung vollkommen amorph erstarren. In vielen Gläsern ist gewiss ein Theil der Kieselsäure als solche, in anderen wieder Kalk oder Bleioxyd unverbunden gelöst. In welcher Weise sich die Molecüle anordnen und welche Verbindungen sie eingehen, richtet sich sicherlich nach der Höhe und der Dauer der Schmelzhitze, wie auch nach der Art der Abkühlung. Selbst in dem vollkommen erkalteten Glase vollziehen sich unter der Einwirkung des Lichtes nach Verlauf längerer Zeit noch Veränderungen, welche zum Theil schon dem Auge wahrnehmbar sind oder in merkbar veränderten physikalischen Eigenschaften (Brüchigwerden, Farbenwechsel etc.) ihren Ausdruck finden. Im schnell abgekühlten Glase befinden sich die Molecüle nicht nur im Zustande einer rein physikalischen Spannung zu einander, sondern es ist auch eine solche chemischer Art in den Molecülen selbst, oder der Molecüle zu einander, vorhanden. Es ist eine bekannte Thatsache, dass die, stets schneller erkaltete, Oberfläche des Glases gegen chemische Agentien sich widerstandsfähiger erweist, als das Innere; weshalb auch angeschliffene und polirte Flächen weit eher angegriffen werden.

Die Gläser, wie sie von der Technik heute geliefert werden, bezeichnet man, will man sich chemisch ausdrücken, durch Anführung der Basen, welche dieselben enthalten. Man spricht also von einem Kali-Kalk- oder Natron-Kalk-, einem Kali-Blei- oder Natron-Bleiglase, jenachdem das eine oder andere Metall mit der Kieselsäure verbunden ist. Die Technik bezeichnet die verschiedenen Glasgattungen in nicht

logischer Weise nach der Art der Gegenstände, welche daraus gefertigt werden. Man unterscheidet Hohlglas im Gegensatz zu Tafelglas, jenachdem daraus Gefässe oder flache Scheiben hergestellt werden. Das Tafelglas zerfällt wieder in das eigentliche Tafelglas zu Fensterscheiben und in das Glas zu geblasenen Spiegeln. Eine besondere Gattung bildet dann noch das Spiegelglas, welches gegossen wird. — Tafel- und Spiegelglas, sowie das Glas zu gegossenen Spiegeln, sind fast stets Natron- und Kalkgläser. Die Hohlgläser nur dann, wenn daraus weniger feine Waare gefertigt wird: Flaschenglas, halbweisses Glas, ordinäres weisses Hohlglas.

Für feinere Artikel wird an Stelle des Kalkes ganz oder theilweise Bleioxyd verwendet und man spricht dann von „Krystall" oder „Halbkrystall". Zu Krystall wird in den allermeisten Fällen an Stelle des Natrons Kali genommen (Kali-Bleiglas). Nicht zu verwechseln ist diese Art Krystall mit dem sogenannten „böhmischen Krystall", die höchste Stufe der Farblosigkeit bleifreier Gläser. Der böhmische Krystall ist ein Kali-Kalkglas.

Werden vorgenannte Gläser mit bestimmten Metalloxyden oder auch regulinischen Metallen verschmolzen, so lösen sich diese in dem Glase häufig mit brillanter Farbe auf. Bleigläser nehmen im Allgemeinen die Farbe weit leichter und brillanter an als Kalkgläser.

Das ordinäre Hohlglas (Flaschenglas) ist meist mehr oder minder grün gefärbt, da zu seiner Herstellung geringwerthige eisenoxydhaltige Rohmaterialien verwendet [1]) werden. Der gleichen Ursache verdankt auch das Tafelglas den in dicken Schichten wahrnehmbaren grünen Stich. Ist derselbe nur schwach, so kann er durch Zusatz geringer Mengen Manganoxyd (Braunstein) oder neuerdings auch Nickeloxydul ganz oder doch fast zum Verschwinden gebracht werden. Sehr deutlich grün gefärbte Gläser lassen sich nicht mehr farblos herstellen, sondern die durch das Eisenoxyd hervorgerufene grüne Farbe und desgleichen die violette des Manganoxyds, mischen sich zu einem mehr oder minder intensiven Gelbgrün, Gelb oder Braun. So enthalten die feurig gelbgrünen Madeiraflaschen 2 Proc. Eisenoxydul neben 4 Proc. Manganoxyd, die hellgelben Rheinweinflaschen 2,25 Proc. Eisenoxydul und 6,5 Proc. Manganoxyd und die dunkel orangebraunen Rheinweinflaschen 1 Proc. Eisenoxydul neben 6 bis 7 Proc. Manganoxyd.

Der Uebersicht halber seien noch kurz die Färbungen, welche die Gläser anzunehmen im Stande sind, mit Angabe der betreffenden Metalloxyde erwähnt.

Grün färben sich Gläser, wie oben schon erwähnt, mittelst Eisenoxyd, dann ferner durch Kupferoxyd, Chromoxyd und Uranoxyd (gelbgrün). Gemische verschiedener Metalloxyde färben gleichfalls grün, so ein Gemisch von Eisenoxyd, Manganoxyd und Cobaltoxydul.

[1]) Eisenoxyd löst sich im Glase, wie Ref. nachgewiesen (Sprechsaal 1880, Nr. 23 u. 24) mit grüner Farbe, indem es ganz oder zum Theil in Oxydul übergeht.

Blau färbt Cobaltoxydul; äusserst geringe Mengen dieses Oxyds genügen schon zur Hervorrufung einer intensiven Farbe. Ein prächtiges Himmelblau erzeugt auch Kupferoxyd, aber nur in Gläsern, welche vorwiegend Kieselsäure und Alkali enthalten (Alabastergläser).

Gelb wird, wie oben schon erwähnt, hergestellt aus einem Gemische von Eisenoxyd und Braunstein; die Farbe ist jedoch schmutzig. Ein feuriges Gelb erhält man durch Zusatz geringer Mengen Schwefel zum Satze. Das sich bildende Schwefelalkalimetall löst sich mit intensiv orangegelber Farbe im Glase auf. (Der Zusatz organischer Stoffe zum Glasgemenge, wie dieses auf den Hütten heute noch sehr verbreitet ist, bezweckt die Umwandlung der schwefelsauren Alkalisalze zu Schwefelmetall.) Ein anderes brillantes Gelb, mit welchem das Glas oberflächlich auf dem Wege der Lasur decorirt wird, verdankt seine Farbe vom Glase gelösten metallischen Silbers. Es ist jedoch noch nicht gelungen, dieses gelbe Glas durch die ganze Masse gefärbt zu erhalten.

Violett färbt sich das Glas durch Manganoxyd. Ein grösserer Gehalt dieses Oxyds lässt das Glas vollkommen schwarz erscheinen. Gläser, welche als Alkali, Kali enthalten, nehmen eine blauviolette Färbung an, während der Ton der Natrongläser ins Rothviolette geht.

Roth färben sich Gläser, wenn man in ihnen unter geeigneten Umständen metallisches Gold oder Kupfer zur Lösung bringt. Durch Gold nehmen nur stark bleioxydhaltige Gläser die rothe Färbung an ($^1/_{10000}$ Gold), während umgekehrt die Rothfärbung durch Kupfer nur in bleifreien Gläsern gut gelingt.

Gläser, in denen das Auge deutlich wahrnehmbare Krystallausscheidungen bemerkt, nennt man „Aventuringläser"; sind die Krystalle nur mit dem Mikroskope eben als solche zu erkennen, so hat man „Haematinongläser" vor sich. Sie werden erhalten, indem man grössere Mengen Metalloxyde, Metalle oder auch selbst Salze (Gyps, phosphorsauren Kalk) in dem Glase bei hoher Temperatur zur Lösung bringt und durch langsame Abkühlung die Abscheidung von Krystallen erfolgen lässt. Man spricht so von Chromoxyd-Aventurien, Kupfer-Aventurien, Gold-Haematinon etc.

Rohstoff. Uebersicht. Die Rohmaterialien, welche zur Fabrikation der verschiedenen Gläser verwendet werden, sind hauptsächlich: Kieselsäure, Kalk, Mennige oder Glätte, Soda, Glaubersalz, Potasche und (als Flussmittel) Flussspath. Ferner als entfärbende Metalloxyde: Braunstein und Nickeloxyd. Ausserdem werden noch ziemlich verbreitet Antimon und arsenige Säure zu den verschiedenen Glasgemengen genommen. Die Verwendung letzterer beiden Körper ist jedoch völlig zwecklos, wir brauchen diese daher nicht weiter zu berücksichtigen. Ebenso würde es zu weit führen, die Analyse aller zum Färben des Glases verwandten Metalloxyde zu besprechen.

In neuerer Zeit verschmilzt man auch an einigen Orten mit grossem Erfolge feldspathhaltige Urgesteine, Granite, Diabase, Porphyre etc., die ihres zum Theil nicht unbedeutenden Eisenoxydgehaltes wegen sich aber nur zur Grünglasfabrikation eignen. Wo jedoch in dieser Beziehung reine Feldspathe billig zu haben sind, geben diese ein vorzügliches Material für Weissglas ab.

Die Untersuchung selbst. *Kieselsäure.* Die Kieselsäure ist ein allen Gläsern gemeinsamer Bestandtheil, sie kann bis zu 80 Proc. betragen. Von den von der Natur gebotenen Formen der Kieselsäure ist der Sand das geeignetste und meist angewandte Material. Hier und da werden auch noch gepochter Quarz und Feuerstein verschmolzen, besonders für Bleikrystall sind die schwarzen Varietäten des letzteren in England sehr geschätzt.

Wennschon auch der Sand ausserordentlich verbreitet in der Natur sich findet, so sind doch Vorkommnisse von hervorragender Reinheit, in denen besonders das färbende Eisenoxyd gänzlich fehlt, ausserordentlich selten, und es erklärt sich daher, dass z. B. englische Hütten zur Fabrikation tadelloser weisser Gläser australischen Sand verwenden. Zur Herstellung geringerer Glassorten, besonders des grünen Flaschenglases, kann jedoch ohne Bedenken ein Sand geringerer Qualität genommen werden, welcher nicht in zu grosser Menge mit fremden Substanzen verunreinigt ist.

Um einen Sand oberflächlich zu beurtheilen, braucht man nur eine Anzahl Körner unter dem Mikroskope (circa 50fache Vergrösserung) bei auffallendem und durchfallendem Lichte zu betrachten. Bei gutem Sande müssen die einzelnen Körner durchsichtig und farblos erscheinen, fremde Substanzen für das Auge nicht wahrnehmbar sein. Ausserdem darf er, mit Wasser aufgeschlämmt, dieses nicht trüben, und eine Probe mit Salzsäure erwärmt darf nach dem Verdünnen mit Wasser mittelst Rhodankaliumlösung keine oder eine nur eben bemerkbare Röthung zeigen. — Die genaue Analyse des Sandes, d. h. Feststellung des Kieselsäuregehaltes und der fremden Bestandtheile, geschieht in derselben Weise durch Aufschliessung, wie weiter unten bei der Analyse des Glases angegeben. — Handelt es sich nur um die genaue Ermittelung des Eisenoxydgehaltes, so digerirt man eine Probe des Sandes mit Salzsäure, dampft unter Zusatz von Schwefelsäure bis zur Verjagung der Salzsäure ab, reducirt mit Zink und titrirt mittelst Chamäleonlösung.

Kalk. Zur Weissglasfabrikation werden die reinen Varietäten des in der Natur sich findenden kohlensauren Kalks — Kalkspath, Marmor- oder Kreidemehl — verwendet, während für Grünglas das Material der zahlreichen Mergellager zweckmässig verschmolzen wird. Ausserdem finden zu letzterem Zwecke noch zahlreiche Abfälle der Industrie Verwendung, so unter Anderen der Aescherkalk der Seifensieder, welcher

getrocknet ein ausserordentlich fein zertheiltes, trefflich verwendbares Material vorstellt.

Vorgenannte Materialien müssen möglichst reich an Calciumcarbonat sein und dürfen entweder kein oder nur wenig Eisen enthalten. Ferner ist zu beachten, dass ein grösserer Gehalt von Magnesiumcarbonat nicht darin vorkommen darf, da hierdurch die Gläser schwer schmelzbar werden und schwierig zu läutern sind.

Die Menge des Calciumcarbonats wird bestimmt, indem man in einer abgewogenen Probe die Kohlensäure durch Salz- oder Salpetersäure frei macht und das Volum derselben misst. Man bedient sich hierzu eines Apparates, der dem Scheibler'schen im Princip gleich ist, welcher aber gestattet, grössere Mengen Kohlensäure zu messen. Ebenso kann man die Kohlensäure in bekannter Weise aus dem Verlust gewichtsanalytisch bestimmen.

Die ermittelte Menge Kohlensäure kann natürlich nur dann auf Calciumcarbonat berechnet werden, wenn Magnesium abwesend ist. Das Vorhandensein und die Menge derselben wird in folgender Weise festgestellt: circa 0,5 g Substanz werden mit Salzsäure übergossen und nach dem Verdünnen mit Wasser von dem etwa bleibenden, aus Thon, Sand etc. bestehenden, Rückstande abfiltrirt. Aus dem Filtrate fällt man heiss durch kohlensäurefreies Ammoniak das Eisenoxyd und die Thonerde und trennt im Filtrate Kalk und Magnesia in der weiter unten, unter Analyse des Glases, angegebenen Weise. — Handelt es sich um die Bestimmung des Eisenoxyds allein, so führt man diese, wie beim Sande angegeben ist, aus.

Die reinen, zur Weissglasfabrikation benutzten Materialien sind meist nur auf Eisengehalt zu untersuchen, da ihre Zusammensetzung sich im Laufe der Zeit kaum ändert, die Mergellager jedoch ändern ihre Zusammensetzung oft sehr bedeutend, und es ist hier durchaus nothwendig, eine dauernde Controle auszuüben.

Mennige und Glätte. Beide Materialien dienen zur Fabrikation von Krystall; da Bleigläser besonders leicht durch Metalloxyde Färbung annehmen, so müssen die zu ihrer Herstellung dienenden Materialien im hohen Grade rein sein. Die Mennige oder die Glätte muss vornehmlich durchaus frei von Kupferoxyd und Eisenoxyd sein. Um sie hierauf zu untersuchen, übergiesst man eine Probe mit Salpetersäure und erwärmt in einem Schälchen längere Zeit auf dem Wasserbade. Man fügt sodann zur Fällung des gelösten Bleies Schwefelsäure im geringen Ueberschuss hinzu und dampft bis zur Verjagung der Salpetersäure ab. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Filtriren darf eine Probe des eingeengten Filtrats weder durch Zufügen von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit blau werden, noch eine andere Probe durch Rhodankalium eine rothe Färbung annehmen.

Soda, Potasche. Die Materialien müssen möglichst reich an kohlensauren Salzen sein und dürfen je nach der Glasgattung, zu deren

Fabrikation sie verwandt werden, kein oder nur geringe Mengen Eisenoxyd enthalten. Es ist ferner zu untersuchen, ob sie nicht zu grosse Mengen Chloralkalien enthalten, da diese in das Glas nicht eingehen, sondern als Galle abgeschieden werden oder verdampfend die Ofenmauern bedeutend angreifen. In der Potasche ist selbstverständlich die Menge Kalium, welche als Carbonat darin enthalten ist, festzustellen. Analyse siehe unter „Soda“ und „Potasche“ S. 469 und 493.

Glaubersalz (Sulfat). Zur Fabrikation geringwerthiger Glasgattungen wird heute allgemein an Stelle der theuren Soda das billigere schwefelsaure Natron genommen. Dieses mit Kohle gemischt, geht in der Hitze des Glasofens in schwefligsaures Natrium über, welches letztere mit der Kieselsäure, unter Verlust von schwefliger Säure, kieselsaures Natrium bildet. Man verwendet entweder den Retorten-Rückstand der Salpeterfabriken, das Glaubersalz, wie es die Sodafariken als Zwischenproduct erhalten, oder das aus den Stassfurter Mutterlaugen gewonnene „calcinirte schwefelsaure Natron“.

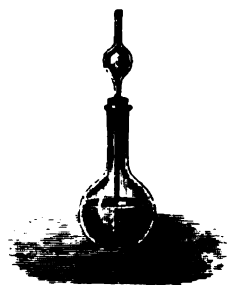
Um den Werth des Glaubersalzes zu bestimmen, ist es nöthig, die Menge des schwefelsauren Natriums und des Eisenoxyds zu bestimmen. Zur Ermittlung des letzteren erwärmt man eine Probe mit Schwefelsäure, reducirt mit Zink und titrirt mittelst Chamaeleonlösung. Der Rückstand der Salpeterfabriken enthält häufig kleine Splitterchen schwarzes Eisenoxydoxydul beigemengt, welche von den Wänden der eisernen Retorten herrühren. Dieses Eisenoxydoxydul löst sich nicht in verdünnter Schwefelsäure und die Eisenoxydbestimmung kann daher leicht zu niedrig ausfallen. Man versäume also bei sauren Sulfaten nie, den in verdünnten Säuren bleibenden Rückstand durch Behandlung mit Salzsäure in Lösung zu bringen, ehe man die Reduction mit Zink vornimmt. Die Menge des schwefelsauren Natriums erfährt man durch Fällung der mit Salzsäure angesäuerten Lösung mittelst Bariumchloridlösung. Es ist jedoch nöthig, sich vorher zu überzeugen, ob die Lösung des Glaubersalzes nicht sauer reagirt. Bei den Salpeterrückständen ist dieses stets und bei dem Glaubersalz der Sodafabriken fast immer der Fall. Man bestimmt in diesem Falle die freie Säure durch Titration und bringt die gefundene Menge von der durch Bariumchlorid ermittelten in Abzug, ehe man auf schwefelsaures Natrium berechnet. Das Kochsalz kann ebenfalls durch Titriren mit Silberlösung bestimmt werden, nur muss die Lösung des Glaubersalzes zuvor mit chlorfreier Natronlauge genau neutralisirt werden. Ist ein bedeutender Kalkgehalt vorhanden, so wird dieser aus der mit Ammoniak übersättigten und filtrirten Lösung mittelst oxalsaurem Ammon gefällt.

Flussspath. Grünglasfabriken versetzen die Glasgemenge stets mit einer gewissen Menge Flussspath, da die Erfahrung gelehrt hat, dass hierdurch die Schmelzdauer wesentlich abgekürzt werden kann. Vielfach werden hierzu die Rückstände der Kryolith-Sodafabriken be-

nutzt, obgleich diese sehr reich an Eisenoxyd sind und noch nicht 50 Proc. Fluorcalcium enthalten, ebenso in ihrer Zusammensetzung ausserordentlichen Schwankungen unterworfen sind. Mit weit besserem Erfolge verwendet man die reinen, hoch bis zu 90 Proc. Fluorcalcium haltenden natürlichen Flussspathe, von welchen unter Anderen in Thüringen bedeutende Mengen gefördert werden.

Die Flussspathe werden für die Zwecke der Glasfabrikation besonders auf ihren Gehalt an Calciumfluorid und Eisenoxyd untersucht. Ersteres bestimmt man in folgender Weise: circa 1 g der feingepulverten Substanz wird mit der gleichen Menge reiner Kieselsäure im Achatmörser innig gemischt. Man verwendet am besten gefällte, ausgewaschene und geglühte Kieselsäure und hebt daher zweckmässig, wenn man viel Kieselsäurebestimmungen zu machen hat, diese zu genanntem Zwecke auf. Das Gemisch schüttet man in einen circa 150 ccm fassenden Kolben und stellt das Gewicht des Kolbeninhalts fest. Aus einem zweiten kleinen Kölbchen, das aber nur circa 50 ccm zu fassen braucht, auf dessen Hals mittelst Gummikork eine kleine Pipette befestigt ist (Fig. 183), fügt man nun so viel concentrirte Schwefelsäure hinzu, dass das Gemisch reichlich damit bedeckt ist. Das Schwefelsäurekölbchen, dessen Gewicht man kannte, wird zurückgewogen und die ermittelte Menge Schwefelsäure dem Gewicht des Kölbcheninhalts zuaddirt. Man setzt nun einen gut schliessenden Gummikork mit grösserem Chlorcalciumrohr auf und begünstigt die Entwickelung des Fluorsiliciums durch gelindes Erwärmen. Sobald keine Dämpfe mehr entweichen, verbindet man das Chlorcalciumrohr durch einen nicht zu kurzen dicken Gummischlauch mit der Wasserluftpumpe und evacuirt. Durch einen zwischen Luftpumpe und Chlorcalciumrohr eingeschalteten Dreiweghahn hebt man vorsichtig circa drei Mal das Vacuum auf; es werden so die letzten Mengen des Fluorsiliciumdampfs fortgenommen. Man lässt langsam erkalten und wägt den Kolben. Der Gewichtsverlust ergiebt die Menge des entwichenen Fluorsiliciums und hieraus lässt sich der Gehalt an Fluorcalcium berechnen. Selbstverständlich darf der Flussspath, mit Säuren übergossen, keine Kohlensäure entwickeln. Sollte dieses der Fall sein, so muss der Kohlensäuregehalt in einer besonderen Probe bestimmt und in Rechnung gezogen werden.

Fig. 183.



Braunstein. Den Werth des Braunsteins für Zwecke der Glasfabrikation bestimmt die darin enthaltene Menge Mangansuperoxyd; ausserdem darf derselbe, wenn er für Grünglas verwendet werden soll, nicht zu grosse Mengen Eisenoxyd enthalten. Braunsteine, die als Ent-

färbungsmittel für Weissglas geeignet sein sollen, müssen vollkommen frei von Eisenoxyd sein. Die Analyse der Braunsteine ist schon S. 501 bis 504 besprochen worden.

Urgesteine. Die Analyse der Porphyre, Granite, Diabase etc. etc. wird in derselben Weise ausgeführt, wie die weiter unten besprochene Analyse bleifreier Gläser. Je reicher eins der genannten Gesteine an Alkali ist, um so besser eignet es sich für Zwecke der Glasfabrikation.

Erzeugniss (Glas). Uebersicht. Es liegt nicht immer in der Absicht, besonders des praktischen Glastechnikers, die genaue procentische Zusammensetzung aller Bestandtheile zu kennen, meist genügt es, die An- oder Abwesenheit des einen oder anderen Körpers schnell constatiren zu können. So kommt es häufig vor, dass es von grossem Interesse ist, zu wissen, ob ein vorliegendes Glas Bleioxyd enthält oder nicht, und eventuell ob der Procentgehalt desselben gering oder bedeutend ist. Für die genaue Analyse selbst ist diese Kenntniss unerlässlich, denn ein Glas, welches Bleioxyd enthält, kann ohne Gefahr für den Platintiegel nicht in diesem aufgeschlossen werden.

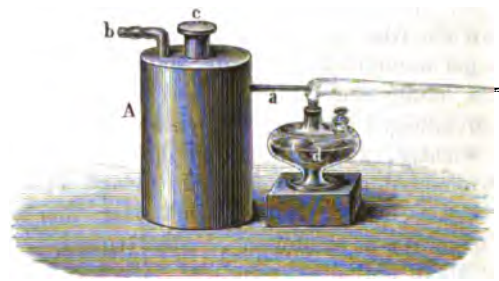
Ferner ist es häufig von Werth, in Farbengläsern das zum Färben verwandte Metalloxyd schnell erkennen zu können. So ist es unter Umständen oft wichtig, zu erfahren, ob die grüne Farbe eines Glasflusses durch Chromoxyd oder Kupferoxyd erzeugt wurde. Kupferoxyd färbt harte, aus Kieselsäure, Alkali, Kalk oder Bleioxyd zusammengesetzte Gläser grün, die sogenannten „Alabastergläser", welche fast nur Kieselsäure und Alkali enthalten, oder sehr basische Glasflüsse (Emaillen) aber blau oder blaugrün. Wird nun in einem blaugrünen, harten, z. B. Flaschenglase, die Gegenwart von Kupfer nachgewiesen, so ist damit dargethan, dass das Glas einem Gemische von Kupfer und Kobaltoxydul seine Färbung verdankt, während die Anwesenheit namhafter Mengen Kupferoxyd in blauen Alabastergläsern oder Emaillen beweist: dass zur Färbung allein oder doch hauptsächlich Kupferoxyd verwandt wurde. — Ebenso wichtig ist es zuweilen, die rothen Gold- und Kupfergläser mit Sicherheit schnell unterscheiden zu können.

Untersuchung mittelst Gebläse oder Löthrohr. Die Methode, welche Referent hier besprechen will, basirt auf dem verschiedenen Verhalten der in Frage stehenden Gläser gegen die Stichflamme des Gebläses oder Löthrohres. Man bedarf zu der einfachen, leicht verständlichen Manipulation keiner chemischen Reagentien; das einzige Hülfsmittel besteht in einem Apparate, mit welchem man eine grössere Stichflamme zu erzeugen vermag, die heiss genug ist, ein kleines Stückchen Glas zur Erweichung zu bringen.

Wem Gas zur Verfügung steht, der bedient sich der jedem Chemiker bekannten Gebläselampe mit Blasebalg, im anderen Falle genügt

die Stichflamme des Löthrohres. Die Manipulation mit letzterem erfordert aber einige Uebung, und es ist daher für den mit dem Löthrohre nicht Geübten besser, sich eines kleinen, vom Referent zu diesem Zwecke mit Erfolg angewandten Apparates zu bedienen. Derselbe (Fig. 184) besteht im Wesentlichen aus einem kleinen Blechgefässe *A*, welches an zwei entgegengesetzten Seiten einen engen, *a*, und einen weiteren, *b*, röhrenförmigen Ansatz trägt. Der Apparat ist mit porösen Substanzen gefüllt, die durch eine grössere verschliessbare Oeffnung *c* von Zeit zu Zeit mit Petroleumäther getränkt werden. Man stellt nun vor die enge Ausströmungsöffnung des in beschriebener Weise vorbereiteten Blechgefässes eine brennende Spirituslampe *d* so auf, dass die Spitze gerade vor die Flamme etwas über den Docht zu stehen kommt. An dem weiten knieförmigen Rohrstutzen *b* wird ein Gummischlauch befestigt und durch diesen, entweder mit einem kleinen Blasebalg, oder in richtiger continuirlicher Weise mit dem Munde, ein gleichmässiger, nicht zu starker

Fig. 184.



Luftstrom eingeführt. Die Luft sättigt sich mit den Dämpfen des Petroleumäthers, und erzeugt durch die Flamme der Spirituslampe geblasen eine sehr heisse, den Zwecken durchaus genügende Stichflamme.

Gläser verschiedener Zusammensetzung zeigen, wenn kleine Splitterchen hiervon längere Zeit in der genannten Stichflamme weich erhalten oder zu einem Kügelchen zusammengeschmolzen werden, ein so auffällig verschiedenes Verhalten, dass sich werthvolle Schlaglichter über die Zusammensetzung aus diesem einfachen, kaum nennenswerthe Zeit in Anspruch nehmenden, Versuche ergeben.

Besonders gross ist der Unterschied zwischen bleifreien und bleihaltigen Gläsern, Emaillen etc. Die Erscheinungen gestatten sogar in vielen Fällen einen annähernden Schluss auf die Menge Bleioxyd, dem Procentgehalte nach.

Hält man ein Stückchen bleifreies ungefärbtes Glas, etwa von der Grösse einer grossen Linse, indem man dasselbe an das Ende eines kleinen Glasstäbchens festschmilzt, circa 1 bis 2 Minuten in die Stichflamme, so bemerkt man an dem zu einem Tropfen zusammengeschmolzenen Glase nach dem Erkalten keinerlei Veränderung. Wurde jedoch blei-

haltiges Glas in derselben Weise behandelt, so findet man nach dem Erkalten die Oberfläche mit einem schwarzen, oft in Regenbogenfarben schillernden Ueberzuge bedeckt. Aus der Intensität der Schwärzung ist, wenn das Glas nicht zu kurze Zeit der Wirkung der Stichflamme ausgesetzt wurde, annähernd ein Schluss auf die Menge Bleioxyd, die in dem Glase enthalten ist, zu ziehen.

Gläser von hohem Bleigehalte schwärzen sich meist stark und der Glastropfen erscheint gegen das Licht gehalten vollkommen undurchsichtig. Mit abnehmender Bleioxydmenge wird auch die Färbung schwächer, bei einem Gehalte von nur wenigen Procenten gewinnt der nur oberflächlich gefärbte Tropfen mehr und mehr an Durchsichtigkeit. Enthält das Glas nur Bruchtheile von Procenten, dann resultirt keine deutliche Schwärzung mehr, sondern der Tropfen überzieht sich mit einem düsteren Schleier; die dünne Schicht hat jedoch bei hinreichender Weichheit des Glases nicht genug Cohäsion, man sieht deutlich während des Glühens, wie der Schleier zerreisst und sich zu dunklen Wolken zusammenballt, eine Erscheinung, welche die Empfindlichkeit der Reaction noch bedeutend erhöht. Es gelingt so, in einem Glase $^1/_4$ Proc. Bleioxyd noch deutlich nachzuweisen. — Verschieden zusammengesetzte Gläser, die aber procentisch die gleiche Menge Bleioxyd enthalten, schwärzen sich nicht immer gleich stark. Harte Gläser, von ca. 7 Proc. Bleioxyd, überziehen sich oberflächlich mit einer satten grauen Haut, während weiche Gläser intensive Schwärzung erkennen lassen.

Die besprochene Schwärzung rührt von ausgeschiedenem metallischem Blei her, welches in Form unendlich feiner, mikroskopisch aber deutlich wahrnehmbarer Tröpfchen von der Glasmasse eingehüllt wird. Das Blei entsteht aus dem bleioxydhaltigen Glase durch die reducirende Wirkung der Flamme und es ist auffällig, dass die besprochene Schwärzung des Glases, also die Reduction des Bleioxyds zu metallischem Blei, durch die oxydirendste Flamme, ja durch die äusserste Spitze des Knallgasgebläses hervorgerufen werden kann. Diese auffällige Erscheinung findet aber ihre einfache Erklärung, wenn man bedenkt, dass eine Flamme, so lange sie als solche dem Auge bemerkbar ist, noch unverbrannte, also reducirende Körper enthält. Diese bewirken die Ausscheidung des metallischen Bleies, welches, wenn einmal entstanden, sofort von der flüssigen Glasmasse eingehüllt und dem oxydirenden Einflusse des Sauerstoffs entzogen wird. Lässt man über einem Tröpfchen bereits geschwärzten Glases ein Stückchen Potasche oder Soda schmelzen, bewirkt man also an der Oberfläche die Bildung eines sehr leicht flüssigen, beweglichen Glases, welches die Oberfläche stets wechselt und daher das ausgeschiedene Blei nicht dauernd zu umschliessen vermag, so verschwindet die Schwärzung in der Stichflamme des Gebläses schnell und ist nur schwierig und unvollständig wieder zum Vorschein zu bringen.

Es bietet also keine Schwierigkeit, ein Glas auf Bleigehalt zu unter-

suchen und bei einiger Uebung die Menge desselben annähernd zu schätzen. In gleicher Weise lassen sich auch Emaillen, Glasuren etc. prüfen; und hier gewinnt die Reaction sogar eine nicht untergeordnete praktische Bedeutung.

Die Stichflamme des Gebläses übt Bleigläsern gegenüber eine reducirende Wirkung aus, Zinnoxydgläser aber, und auch die hiermit hergestellten weissen Glasuren und Emaillen, verändern sich unter gleichen Verhältnissen nicht. Um also beispielsweise die Glasur eines Kochgeschirrs, die ja frei von Bleioxyd sein soll, auf Bleigehalt zu untersuchen, braucht man nur eine Probe entsprechend zu erhitzen und kann bei eintretender Schwärzung der Anwesenheit des giftigen Bleioxyds gewiss sein.

Die besprochene, zur Nachweisung von Blei in Gläsern, Emaillen etc. dienende Reaction kann noch wesentlich verschärft werden, wenn man in etwas anderer als bisher angegebener Weise operirt.

Anstatt eine Probe Glas im Gebläse zu behandeln, kann man auch das zu untersuchende Object in ein Glasrohr von circa 6 bis 7 mm innerer Weite bringen und durch eine darunter gestellte Gas- oder Spirituslampe auf Rothgluth längere Zeit erhitzen. Während der Dauer der Erhitzung leitet man durch das genügend unterstützte Glasrohr einen langsamen Strom irgend eines reducirenden Gases, am bequemsten gewöhnliches Leucht- oder Wasserstoffgas. Bei vorhandenem Beigehalte tritt auch hier die Schwärzung in intensiver Weise auf. Enthält das Glas oder die Emaille kein Bleioxyd, aber Zinnoxyd, so resultirt oberflächlich ein schwärzlicher metallischer Reflex, der aber bei Behandlung der Probe mit der directen Gebläseflamme wieder verschwindet, beziehungsweise bei einer anderen Probe gar nicht zum Vorschein kommt. Man hat also hier ein höchst einfaches Mittel, bleioxydfreie Zinnoxyd-Emaillen oder -Gläser von Kryolith-Emaillen oder -Gläsern zu unterscheiden.

Ferner gestattet diese Art der Manipulation noch das Erkennen von Einzelheiten, die auf dem Wege der chemischen Analyse überhaupt nicht zu ermitteln sein würden.

So werden z. B. Emaillen, besonders Glasuren für Kochgeschirre, in mehreren verschieden zusammengesetzten Schichten auf die betreffenden Metalle aufgetragen. Ein Splitterchen solcher Emaille zeigt nach dem Behandeln im Glasrohr — man leite hier die Hitze so, dass keine Schmelzung eintritt —, welche Schicht bleifrei und, falls der Unterschied im Bleigehalte der verschiedenen Schichten ein grösserer, auch Differenzen in der Färbung und zugleich die Stärke der Lagen.

Es ist hierbei zu bemerken, dass die bleifreien Glasuren der Kochgeschirre vielfach über einer bleihaltigen, sogenannten Grundemaille liegen, dass es daher besser ist, die Prüfung auf Bleigehalt solcher Emaillen stets im Glasrohr vorzunehmen.

Wie vorzügliche Dienste diese Reaction zuweilen leistet, zeigt folgendes Beispiel: Es war vor längerer Zeit daran gelegen, zu wissen, ob zwei mit einander verbundene Gläser mit Hülfe eines bleihaltigen Flusses gekittet waren. Ein Splitterchen der vereinigten Gläser im Glasrohr im Leuchtgasstrome erhitzt, ergab an der Trennungslinie einen feinen schwarzen Strich, der deutlich den Bleigehalt des Verkittungsmittels bewies.

Grün können Glasflüsse, wie Eingangs schon erwähnt, durch einen Zusatz von Eisenoxyd, Uranoxyd, Chromoxyd und Kupferoxyd gefärbt werden. Die Eisen- und Uranfarbe ist nicht zu verkennen, schwerer schon hält es, eine Prognose auf Kupfer- oder Chromfärbung abzugeben.

Auch hier wieder leistet die Gebläseflamme vortreffliche Dienste und ermöglicht die Unterscheidung in sicherer und schneller Weise.

Chrom-, auch Eisen- und Urangläser verändern sich in der Gebläseflamme nicht, während Kupferoxyd im Glase in derselben Weise zu Metall reducirt wird, wie Bleioxyd in den Bleigläsern. Allerdings erfolgt die Reduction des Kupferoxyds zu metallischem Kupfer nur gut und sicher in dem inneren, reducirenden Theile der Flamme, nur schwer und unsicher in der äusseren Spitze.

Erhitzt man ein Stückchen durch Kupferoxyd grün gefärbtes (oder durch den gleichen Körper blau gefärbtes Alabasterglas, Emaille etc.) Glas in dem reducirenden Theil der Gebläseflamme, so findet man nach dem Erkalten des Tropfens die Oberfläche desselben theilweise oder gänzlich durch abgeschiedenes Kupfer duffroth gefärbt. Durch Reiben mit einem harten Körper tritt in den meisten Fällen auch der charakteristische Metallglanz unverkennbar hervor. Häufig, besonders wenn der Kupfergehalt des zu untersuchenden Glases nur gering ist, sind einzelne Stellen durchsichtig intensiv purpur gefärbt. Es ist das gleichfalls ein Beweis von der Gegenwart metallischen Kupfers, denn dieses ertheilt bekanntlich, als Metall vom Glase gelöst, demselben eine purpurrothe Farbe.

Diese scharfe Reaction wird beeinträchtigt oder gänzlich verdeckt, wenn das zu untersuchende Glas Bleioxyd in geringer oder grösserer Menge enthält. Die dann unter den gleichen Verhältnissen eintretende Schwärzung der Oberfläche kann die Kupferfarbe für das Auge zum Verschwinden bringen. In vielen Fällen gelingt es aber, besonders wenn die Probe längere Zeit erhitzt wurde, durch Reiben der Oberfläche mit einem harten Gegenstande (Achat) an einzelnen Punkten den Kupferglanz deutlich zum Vorschein zu bringen. Immerhin aber entbehrt der Nachweis des Kupfers in bleihaltigen Glasflüssen nach der besprochenen Methode der gewünschten Schärfe und Zuverlässigkeit.

An Stelle des Erhitzens der Glasprobe in der directen Gebläseflamme kann dieses auch im Glasrohr im Leuchtgas- oder Wasserstoff-

strome vorgenommen werden. Die Abscheidung des Kupfers erstreckt sich dann gleichmässig über die ganze Oberfläche oder diese nimmt bei geringem Kupfergehalte eine intensiv rothe Färbung an.

Die durchsichtig rothen Gläser, welche ihre Farbe vom Glase gelösten metallischem Gold oder Kupfer verdanken, sind u. A. dadurch charakterisirt, dass sie, von hoher Temperatur schnell erkaltet, vollkommen farblos erscheinen und erst durch einen „Anlaufprocess" die ihnen eigenthümliche Färbung entwickeln. Man kann zuweilen bei durchsichtig rothen Gläsern der Art im Zweifel sein, ob Gold- oder Kupferglas vorliegt, besonders schwierig ist die Vorherbestimmung durch das Auge bei opaken Glasflüssen oder Emaillen. Erhitzt man ein kleines Stückchen des auf Gold oder Kupferfärbung zu untersuchenden Glases in einer Glasröhre vor dem Gebläse, und zieht beides zusammen im weichen Zustande etwas aus, so ist nach dem Erkalten der Probe die vom Golde herrührende Rothfärbung noch unverändert wahrzunehmen, während die rothen Kupfergläser dann vollkommen farblos erscheinen.

Der Grund dieses verschiedenen Verhaltens ist in dem Umstande zu suchen, dass die die Rothfärbung in Goldgläsern verursachende Ausscheidung zur Wiederauflösung der höchsten Weissgluth bedarf, während bei durch Kupfer roth gefärbten Gläsern die Temperatur der Gebläseflamme schon hinreichend ist.

Die gleichen Erscheinungen sind zu beobachten, wenn Stückchen der zu untersuchenden Glasflüsse in der directen Gebläseflamme erhitzt werden. Da aber die hier in Betracht kommenden Gläser in den allermeisten Fällen stark bleihaltig sind, so stört die oberflächlich eintretende Schwärzung die Erscheinung um ein Geringes. Man thut daher besser, durch Umschliessen der Probe mit einem Glasrohr den reducirenden Einfluss der directen Gebläseflamme fern zu halten. Eine Combination beider Methoden lässt natürlich mit Sicherheit erkennen, ob ein bleihaltiger Glasfluss vorliegt, oder ob derselbe frei von Blei ist.

Gewichtsanalytische Bestimmung der einzelnen Bestandtheile des Glases. *Uebersicht.* Der Glastechniker, für den es sich oft nur darum handelt, die Zusammensetzung seines Fabrikates von Zeit zu Zeit zu controliren, um zu erfahren, ob die Glaszusammensetzung keine wesentliche Veränderung erfahren hat, und der genau weiss, welche Rohmaterialien, vor allen Dingen welches Alkali er verwendet, braucht nicht alle Bestandtheile einzeln zu ermitteln, sondern es genügt meist, wenn er die Menge der Kieselsäure, des Kalks (eventuell des Bleioxyds) und zusammen die Thonerde, Manganoxyd und das Eisenoxyd bestimmt. Die Differenz von 100 ergiebt das Alkali. — Gläser nicht bekannter Abkunft müssen natürlich genauer untersucht, es muss besonders das Alkali direct bestimmt werden.

Da das Glas in keinem Lösungsmittel aufgelöst werden kann, so muss man es zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile zuvor auf-

schliessen. Dieses geschieht, indem man das staubfein gepulverte Glas mit reiner Potasche mischt und in einem Platin- oder Porcellantiegel über dem Gebläse so lange erhitzt, bis keine Gasentwickelung des glühenden, geschmolzenen Gemisches mehr zu bemerken ist. Gläser, welche Bleioxyd oder grössere Mengen anderer Schwermetalloxyde (Kupferoxyd) enthalten, dürfen nicht im Platintiegel aufgeschlossen werden, da dieser dann unfehlbar zerstört werden würde. Man muss daher von der Abwesenheit, besonders des Bleioxyds sich in oben angegebener Weise vorher überzeugen.

Hervorgehoben muss noch werden, dass, besonders bei stark bleihaltigen Krystallgläsern, die aus ein und demselben Hafen ausgearbeiteten Gegenstände nicht immer die gleiche Zusammensetzung zeigen. So ist das Glas dicht am Boden des Hafens häufig reicher an Bleioxyd als das an der Oberfläche.

Analyse bleifreier Gläser. Bestimmung der Kieselsäure. Das zu analysirende Glas wird im Diamantmörser zerschlagen und dann im Achatmörser so lange fein gerieben, bis das Pulver nicht mehr unter dem Pistill knirscht. 1 bis $1^1/_2$ g dieses Pulvers werden in einem circa 30 g Wasser fassenden Platintiegel mit der 5- bis 6fachen Menge feingepulverten, chemisch reinen kohlensauren Kali (Kaliumcarbonat) mit Hülfe eines dickeren Platindrahtes gleichmässig gemischt; der Tiegel wird dann nach Auflegen des Deckels und Einsetzen in ein Platindreieck über der Flamme des Bunsen'schen Brenners etwa $^1/_2$ Stunde stark geglüht. Bei hinreichender Hitze erfolgt die Aufschliessung hier schon ziemlich vollständig, ohne dass durch starke Kohlensäureentwickelung vom Inhalte des Tiegels gegen den Deckel geschleudert wird. Schliesslich erhitzt man noch kurze Zeit über der directen Gebläseflamme, bis der Inhalt des Tiegels in gleichmässigen, ruhigen Fluss gerathen ist. Man setzt nun, immer bei aufgelegtem Deckel, den Tiegel mit Dreieck auf ein Becherglas, welches bis zum Rande mit kaltem Wasser gefüllt ist, so dass der Tiegel etwa bis zur Hälfte seiner Höhe ins Wasser taucht. Nach dem Erkalten findet man den Inhalt des Tiegels gleichmässig von der Wandung losgelöst und meist auch in mehrere Stücke zersprungen. Man schüttet den Kuchen vorsichtig in ein Becherglas von circa $^1/_2$ l Inhalt, spült sorgfältig die innere Wandung des Tiegels und den Deckel mit heissem Wasser nach, indem man mit einem Glasstabe, an welchem sich unten ein kurzes Endchen Gummischlauch befindet, die in Wasser unlöslichen Theile von der Wandung loslöst, und übergiesst schliesslich die Schmelze mit etwa 100 ccm heissem Wasser. Nun digerirt man vorsichtig auf dem Sandbade, wobei jedes Stossen zu vermeiden ist, rührt mit dem Glasstabe häufig um, bis die Schmelze gleichmässig im Wasser zergangen ist, d. h. bis harte, compacte Stücke nicht mehr vorhanden sind. Man bedeckt nun das Becherglas mit einem über die Wandungen hinausragenden Uhrglase und lässt vorsichtig mit

Hülfe einer Pipette etwa 40 ccm chemisch reine Salzsäure einlaufen. Es ist gut, wenn man sich eines Becherglases mit Ausguss bedient, weil man dann die Salzsäure bequem durch den Ausguss zulaufen lassen kann. Nachdem die stürmische Kohlensäureentwickelung vorüber ist, erwärmt man noch einige Zeit behutsam auf dem Sandbade, spritzt dann den unteren Boden des aufgelegten Uhrglases sauber ab und giesst den Inhalt des Becherglases, in welchem Flocken gallertartiger Kieselsäure schwimmen, in eine Platinschale, die zweckmässig bis zum Rande gefüllt, 200 bis 250 ccm Wasser fasst. Nachdem die Flüssigkeit auf dem Wasserbade vollkommen zur Trockne gebracht ist, wobei man, besonders zuletzt, mit einem Glasstäbchen häufiger rührt, erhitzt man, um die abgeschiedene Kieselsäure völlig unlöslich zu machen, noch kurze Zeit ($^1/_4$ Stunde) im Trockenschranke auf 130° C. Den Inhalt der Schale befeuchtet man nach dem Erkalten gleichmässig mit concentrirter reiner Salzsäure, übergiesst mit heissem Wasser und filtrirt die abgeschiedene Kieselsäure durch ein Filter. Dann wird mit heissem Wasser sorgfältig, zuerst durch Decantation, ausgewaschen, bis 10 Tropfen des Filtrats auf Silbernitratlösung nicht mehr reagiren. Die abgeschiedene Kieselsäure wird im bedeckten Trichter im Trockenschranke bei 120° C. scharf getrocknet, dann vorsichtig mit der Federfahne in den Tiegel gebracht, das Filter wird an der Platinspirale verbrannt, bei aufgelegtem Deckel längere Zeit geglüht und nach dem Erkalten gewogen. — Das scharfe Trocknen der Kieselsäure ist nöthig, weil, wenn dieselbe noch Wasser enthält, dieses im Tiegel beim Glühen plötzlich entweicht, wobei die leichte Kieselsäure mit fortgerissen wird. —

Bestimmung des Barits. Nach dem Abscheiden der Kieselsäure kann das Filtrat noch Eisen-, Aluminium-, Mangan-, Calciumverbindungen (eventuell auch solche von Magnesium und Barium) enthalten. Die Alkalien sind natürlich hier nicht bestimmbar. Von der Gegenwart oder Abwesenheit des Barits überzeugt man sich durch Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure. Entsteht hierdurch sofort oder nach einiger Zeit ein Niederschlag, so wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und im Ueberschuss mit Schwefelsäure versetzt. Nach einigen Stunden ruhigen Stehens filtrirt man das abgeschiedene Bariumsulfat durch ein Filter und wäscht mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat Silberlösung nicht mehr trübt. In Gläsern deutscher, französischer etc. Abkunft wird kaum je Barit gefunden werden, dahingegen bildet er einen nicht seltenen Bestandtheil englischer Gläser, da hier natürlich vorkommendes Bariumcarbonat (Witherit) vielfach als Flussmittel verwandt wird.

Bestimmung der Thonerde, des Eisenoxyds und Manganoxyds zusammen. Will man die drei vorgenannten Körper nicht von einander trennen, sondern zusammen bestimmen, so erwärmt man das Filtrat von der Kieselsäure, beziehungsweise von dem Bariumsulfat in einem Erlenmeyer'schen Kolben bis nahe zum Sieden, übersättigt mit

kohlensäurefreier Ammoniakflüssigkeit (diese darf mit verdünnter Calciumchloridlösung keinen Niederschlag geben), setzt einen doppelt durchbohrten Gummikork mit zwei Röhren auf, wovon die eine bis auf den Boden des Kolbens, die andere weit über das Flüssigkeitsniveau ragt, und leitet durch die heisse Flüssigkeit während $^1/_2$ bis 1 Stunde einen nicht zu heftigen Luftstrom. Die Luft muss, um der Fällung von Kalk vorzubeugen, um sie vollständig von Kohlensäure zu befreien, zuvor durch Kalilösung geleitet werden. Der entstandene Niederschlag, welcher alles Eisen, alle Thonerde und das Mangan enthält, wird abfiltrirt, sehr gut ausgewaschen, bis das Filtrat vollkommen chlorfrei ist, getrocknet und nach dem Glühen gewogen. — Man wägt hier das Mangan als Oxyduloxyd, während es im Glase als Oxyd grösstentheils gelöst ist. Bei geringen Mengen begeht man jedoch keinen nennenswerthen Fehler, schon deshalb nicht, weil stets ein mehr oder minder grösserer Betrag des Mangans im Glase als Oxydul neben Oxyd gelöst ist.

Bestimmung der Thonerde, des Eisenoxyds und des Manganoxyds einzeln. Das Filtrat von der Kieselsäure wird mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirt, bis eben ein geringer Niederschlag entsteht, der in zwei bis drei Tropfen Salzsäure wiederum gelöst wird. Man versetzt dann im Ueberschuss mit einer Lösung von Ammonacetat und erhitzt zum Sieden. Es fallen: Eisenoxyd und Thonerde als basisch essigsaure Salze, während alles Mangan in Lösung bleibt. Bei Vorhandensein grösserer Mengen Mangan muss der Niederschlag nach dem Abfiltriren nochmals in Salzsäure gelöst und in gleicher Weise gefällt werden, wenn man sicher sein will, alles Mangan im Filtrate zu haben. — Der die basischen Acetate enthaltende Niederschlag wird heiss und möglichst schnell filtrirt und mit kochendem Wasser, dem man etwas Ammonacetat zufügt, ausgewaschen, getrocknet und nach dem Glühen gewogen. Das Gemenge von Eisenoxyd und Thonerde überschüttet man im Tiegel mit etwas Kaliumcarbonat und einem Stückchen Aetzkali, bringt dasselbe vorsichtig zum Schmelzen und löst den Tiegelinhalt in Salzsäure auf. Die Lösung wird in einer Platinschale mit etwas Schwefelsäure versetzt und bis zur Entfernung der Salzsäure abgedampft. Nach dem Verdünnen mit Wasser reducirt man im Kohlensäurestrome das Eisen durch Zinkgranalien und bestimmt dessen Menge nach dem Erkalten durch titrirte Chamäleonlösung. Die Differenz ergiebt dann die Menge der Thonerde. Das Eisen in der Analyse als Eisenoxyd anzugeben ist ebenso falsch, wie wenn man das Mangan als Manganoxyd aufführt. Das Eisen ist grösstentheils als Eisenoxydul oder doch als Eisenoxydoxydul vom Glase gelöst, ebenso enthalten Mangangläser fast immer beide Oxydationsstufen.

Aus der vom Eisen und der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit wird das Mangan nun entweder mit gelblichem Schwefelammonium gefällt oder, und das ist die schnellere Methode, man leitet in die auf circa 60° C. erwärmte Lösung Chlorgas ein. Das Mangan wird dann als hydrati-

sches Hyperoxyd niedergeschlagen. Man filtrirt dieses ab, wäscht gut aus und kann es, wenn es auf absolute Genauigkeit nicht ankommt, glühen, wägen und als Oxyduloxyd in Rechnung bringen. Im anderen Falle löst man den Niederschlag nochmals in Salzsäure auf und fällt mit Natriumcarbonat als Mangancarbonat oder mit gelblichem Schwefelammonium als hydratisches Mangansulfür, welches unter Schwefelzusatz im Wasserstoffstrome geglüht als Mangansulfür gewogen wird.

Bestimmung des Kalks und der Magnesia. Das Filtrat von dem Manganhyperoxyd wird, sofern nicht schon genügend Ammonchlorid darin enthalten ist, schwach erwärmt und im starken Ueberschuss mit Ammonoxalat versetzt. Den sofort entstehenden Niederschlag von Calciumoxalat lässt man durch circa zwölfstündiges Stehen an einem warmen Orte absitzen und filtrirt die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch ein kleines Filter. Giebt das Filtrat mit Natriumphosphat nach einigem Stehen keinen Niederschlag, so ist kein Magnesium vorhanden und der Niederschlag kann auf das Filter gespült und ausgewaschen werden. Im anderen Falle giesst man die unter dem Niederschlage stehende Flüssigkeit, so weit es geht, durch das Filter ab, löst ihn nochmals in Salzsäure, verdünnt mit Wasser, setzt Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss hinzu und fällt zum zweiten Male mit einer nicht zu geringen Menge Ammonoxalat. Nach Absitzen des Niederschlages filtrirt man durch das erst benutzte Filter und wäscht das Calciumoxalat gut aus. Dieses kann nun entweder getrocknet und durch Erhitzen im Tiegel in Carbonat oder bei geringen Mengen durch starkes Glühen in Oxyd umgewandelt werden. Schneller gelangt man aber zum Ziele, wenn man ihn auf dem Filter in heisser verdünnter Schwefelsäure löst und kochend mit Chamäleonlösung titrirt. Das alle Magnesiumverbindungen enthaltende Filtrat wird zweckmässig auf dem Wasserbade soweit als möglich eingeengt, worauf man mit Natriumphosphat fällt.

Bestimmung der Schwefelsäure. Nur zuweilen kommt es vor, dass man in einem Glase die Schwefelsäure zu bestimmen hat. Mit Sulfat geschmolzene Gläser vermögen ja unter Umständen 2 Proc. Natriumsulfat zu lösen. In diesem Falle bringt man die von der Kieselsäure abfiltrirte Lösung auf ein bestimmtes Volum und bestimmt in einem abgemessenen Theile die Schwefelsäure durch Fällung mit Bariumchloridlösung, während man in dem anderen Theile die übrigen Bestandtheile ermittelt. (Selbstverständlich muss das zur Aufschliessung verwandte Kaliumcarbonat völlig frei von schwefelsauren Salzen sein.)

Bestimmung der Alkalien. Die Alkalien müssen in einer besonderen Probe durch Aufschliessen mit Flusssäure bestimmt werden. Man bedient sich am zweckmässigsten hierzu des Ammonfluorids. 1 bis 2 g des feinst zerriebenen Glases werden mit der sechsfachen Menge des Salzes unter Zusatz von einer geringen Menge Wasser gelinde erwärmt und schliesslich bis zur schwachen Rothgluth so lange erhitzt, als noch Dämpfe entweichen. Der Rückstand wird mit concentrirter

Schwefelsäure befeuchtet, diese wird schliesslich durch Erhitzen entfernt. Die schwefelsauren Salze werden nun in Salzsäure gelöst — worin sie, wenn die Aufschliessung vollständig gewesen, keinen Rückstand hinterlassen dürfen —, aus der verdünnten Lösung fällt man die Schwefelsäure mit Bariumchlorid. Ohne abzufiltriren, fügt man dann noch Ammoniak bis zur Uebersättigung und genügend Ammoncarbonat hinzu. Nach dem Absitzen filtrirt man und wäscht den Niederschlag gut aus. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und bis zur Verjagung der Ammonsalze geglüht. Der Rückstand, welcher neben den Alkalichloriden nur noch geringe Mengen Calcium- und Magnesiumverbindungen enthalten kann, wird in wenig Wasser gelöst. Man fällt daraus das Calcium mit Ammonoxalat. Ist Magnesium zugegen, so versetzt man zuvörderst mit etwas reiner Kalkmilch und fällt die Gesammtmenge des Calciums im Filtrate durch Ammonoxalat. Die vom Calciumoxalat abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man in einer Platinschale zur Trockne, glüht den Rückstand gelinde, lässt erkalten und wägt. Man erfährt so die Gesammtmenge der Alkalien als Chlorverbindungen.

Ist Kalium neben Natrium zugegen, so muss dieses in bekannter Weise durch Platinchlorid gefällt und besonders gewogen werden.

Eine weit einfachere Bestimmung des Alkaligehalts in Gläsern, wie Silicaten überhaupt, ist die folgende: Das feingepulverte Glas wird innig mit der achtfachen Menge reinen Bariumcarbonats gemischt und im Tiegel längere Zeit auf heftige Weissgluth erhitzt. Der gesinterte Tiegelinhalt wird mit Wasser ausgekocht und die abfiltrirte, siedend heisse Lösung mit Kohlensäure zur Fällung des Calciums und Bariums behandelt. Das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat wird zur Trockne verdampft, nochmals mit Wasser aufgenommen und eventuell von einem bleibenden Rückstande abfiltrirt. Die jetzt erhaltene Lösung wird eingedampft, der geglühte Rückstand ergiebt die Menge des Alkalichlorids. Da man jedoch hier niemals mit Sicherheit weiss, ob die Aufschliessung eine vollständige gewesen, so ist bei genauen Analysen die Aufschliessung mit Ammonfluorid vorzuziehen.

Analyse bleihaltiger Gläser. Uebersicht. Im Wesentlichen wird die Analyse von Gläsern, welche an Stelle des Kalks ganz oder theilweise Bleioxyd enthalten, in derselben Weise ausgeführt, wie bei den bleifreien Gläsern angegeben.

Bestimmung der Kieselsäure. Das Aufschliessen darf hier nicht in einem Platintiegel vorgenommen werden, man muss sich eines guten Porcellantiegels bedienen. Das feingepulverte Glas wird im Porcellantiegel mit der sechsfachen Menge reinen Kaliumcarbonats gemischt und bei aufgelegtem Deckel zuerst über der Flamme des Bunsen'schen Brenners, dann über dem Gebläse bis zum völlig ruhigen Fluss geglüht. Den Tiegel nebst Inhalt lässt man langsam, indem man die kleine Flamme des Bunsen-Brenners in einiger Entfernung darunter stehen

lässt, erkalten, legt Deckel und Tiegel in ein Becherglas, überschüttet mit Wasser und erhitzt auf dem Sand- oder, um Stossen zu verhüten, auf dem Wasserbade, bis der Tiegelinhalt gleichmässig zergangen ist. Tiegel und Deckel werden nun gut abgespritzt und aus dem Becherglase entfernt. Bei aufgelegtem Uhrglase fügt man nun eine überschüssige Menge Salpetersäure vorsichtig hinzu und verdampft in der Platinschale auf dem Wasserbade völlig zur Trockne. Nach dem Erhitzen des Rückstandes im Trockenschranke auf 130° befeuchtet man mit Salpetersäure, verdünnt mit heissem Wasser und filtrirt die abgeschiedene Kieselsäure durch ein Filter.

Unter diesen Verhältnissen kann die Kieselsäurebestimmung nicht genau ausfallen, da von dem geschmolzenen Kaliumcarbonat nicht nur die Substanz aufgeschlossen, sondern auch die Glasur des Tiegels und theilweise die Masse desselben angegriffen wird. Man erhält daher stets einen geringen Betrag an Kieselsäure und auch an Thonerde wie an Kalk, Körper, aus denen die Glasur des Tiegels besteht, zu viel. In Procenten ausgedrückt, kann das Endresultat um mehr als 1 Proc. zu hoch ausfallen. Handelt es sich um eine absolut genaue Kieselsäurebestimmung in Bleigläsern, so kann man zu diesem Zwecke die Aufschliessung in kleinen, aus Schmiedeeisen getriebenen Tiegeln vornehmen, die gegen geschmolzene kohlensaure und Aetzalkalien recht gut stehen.

Bestimmung des Bleioxyds. Das Filtrat von der Kieselsäure wird mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und bis zur Verjagung der freien Salpetersäure auf dem Wasserbade abgedampft. Das abgeschiedene Bleisulfat wird abfiltrirt und, zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser, ausgewaschen etc. Ist neben Blei zugleich noch Barit vorhanden, so wird das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt, dann im Filtrat der Barit durch Schwefelsäure.

Bestimmung der übrigen Bestandtheile in Bleigläsern. Diese erfolgt in derselben Weise, wie unter der Analyse bleifreier Gläser angegeben.

ALPHABETISCHES REGISTER.

A.

Abbey's Dichtigkeitsprobe des Schiesspulvers 561.
Abel's Petroleumprüfer 152.
Ablauföle 115.
Acetate 887.
Acetate für Rosanilin 984.
Acetometer 895.
Acetometerprobe von Otto 895.
Acidimetrie 893.
Aechtgelb 983.
Aechtroth 983.
Aepfelsäure im Rübenzucker 804.
Aescherkalk für Glas 1053.
Aethyleosin 991.
Aetzkalk, Beimengungen 733.
— Calciumoxyd 733.
— für Rübenzucker 689. 690. 733.
Aetznatron für Ceresin 124.
— für Paraffin 113.
— für Rübenzuckerbereitung 743.
— gelbliches 487.
— weisses 486.
Alaun 949.
— Aluminium 954.
— Eisen 954.
— freie Schwefelsäure 954.
— Gaarlauge 952.
— Mutterlauge 953.
— qualitative Prüfung 954.
— quantitative Analyse 954.
— raffinirter 953.
— Rohlauge 950.
— Rückstände beim Auslaugen 953.
— Schwefelsäure 954.
— Siedeschlamm 953.
— Wasser 954.
Alaunerde 949.
Alaunprobe 952.
Alaunschiefer 949.
Alaunthon 999.
Albrecht's Apparat zur Beständigkeitsprobe der Schmiermittel 643.
Alizarin s. Alizarinroth.
— für Alizarinorange 995.
Alizarinblau 996.
— Färbekraft 996.
— Verhalten auf der Faser 996.
— Wasser 996.
Alizarinorange 995.
— Aschengehalt 996.
— Färbekraft 996.
— Verhalten auf der Faser 996.
— Wasser 995.
Alizarinroth 992. 993.
— Analyse 993.
— Anthrapurpurin 993.
— Farbstoffbestimmung 994.
— Flavopurpurin 993.
— Probefärben 995.
— Trockengehalt 994.
— Verhalten auf der Faser 995.
Alkaliblau, s. Anilinblau.
Alkohol in vergohrenen Flüssigkeiten 874.
Alkoholometer 882.
Alkoholtabelle 883.
Allihn's Tabelle 681.
Aluminiumsalze 949.
Aluminsilicat für Ultramarin 974.
Aluminsulfat 954.
Amalgam 325.
Amalgamationsprobe goldführender Gesteine 326.
Ammonaluminiumsulfat 949.
Ammoncarbonat aus Gaswasser 461.
Ammoncitratlösung (concentrirte) für Handelsdüngeranalyse 518.
— (verdünnte, Waschwasser) für Handelsdüngeranalyse 518.
Ammongoldchlorid 957.
Ammoniak aus Gaswasser 460.
Ammoniaksoda 487.
Ammoniakverbindungen aus Gaswasser 459.
Ammonmolybdat 517.
— Wiedergewinnung aus Rückständen 536.

Ammonmolybdatmethode zur Phosphorsäurebestimmung 207.
Ammonsulfat aus Gaswasser 460.
— Rhodanammonium 542.
— Stickstoff 542.
— zum Düngen 542.
Ammonzinnchlorid 961.
Anemometer 422.
Anilin für Rosanilin 983.
Anilinblau 983.
— Beimengungen 984.
— Farbstoffbestimmung 985.
— Feuchtigkeitsgehalt 984.
— Schmelze 984.
— Verhalten auf der Faser 985.
Anilinfarbstoffe 980.
Anilinöl für Fuchsindarstellung 980.
— für Saffranin 982.
Anilinorange N. extra 983.
Anilinschwarz 988.
— Verhalten auf der Faser 988.
Ansiedeprobe goldführender Gesteine 326.
Anthon's Stärkezuckerbestimmung 672.
Anthracen aus Steinkohlentheer 979.
Anthracenfarbstoffe 992.
Anthrachinon für Alizarinroth 993.
Antichlor 487.
Antimon 390.
— Legirungen 393.
— Verunreinigungen 393.
Antimonerze 391.
— quantitative Analyse 392.
Apatit s. Mineralphosphate.
Aräometer, rationelles für Schwefelsäure 434.
Arsen 395.
Arsenerze 395.
Arsenkobaltkies 368.
Arsenprobe von Erzen in Freiberg i. S. 403.
Arsensäure für Fuchsindarstellung 981.
Arsenverbindungen 397.
Asche s. Steinkohle.
Azofarbstoffe 982.
Azotometrische Stickstoffbestimmung 528.

B.

Backkohlen 24.
Bailey's Pendel-Probirapparat zur Schmierprobe 632.
Balling's Grade bei Rübenzuckerfabrikation 694.
— Saccharometer 652. 864.
Ballistisches Pendel zur Pulverprobe 572.
Bardy's Werthbestimmung des Eisessigs 907.
Bauméspindeln 434.
Beinschwarz 110.
— Absetzungsgeschwindigkeit aus geschmolzenem Paraffin 112.
— entfärbende Wirkung 112.
— färbende Beimischungen 112.
— Kohlenstoff 111.
— Wasser 111.
Bengalin 992.
Benzin, Petroleumbenzin, Unterscheidung von Steinkohlentheerbenzin 166.
Benzoate für Rosanilin 984.
Benzoylgrün s. Malachitgrün.
Berliner Blau 976.
— Verhalten auf der Faser 976.
Bernstein's Petroleumprüfer 156.
Bernsteinsäure in vergohrenen Flüssigkeiten 875.
Berthier's Heizwerthbestimmung der Brennstoffe 32.
Bicarbonat 485.
— Kohlensäure 485.
Biebricher Scharlach 983.
Bienenwachs, Harz 620.
— japanesisches Wachs 621.
— Paraffin 620.
— Stearinsäure 620.
— Talg 620.
— Verfälschung 619.
Bier 815.
— Abfälle 848.
— Absinthiin 847.
— Alkaloide 845.
— Alkohol 837. 888.
— Aloë 847.
— Analyse 833.
— antiseptische Mittel in demselben 843.
— Attenuation 840.
— Bestandtheile 841.
— Bitterstoffe, fremde 845.
— Brucin 846.
— Colchicin 845. 846.
— Colocynthin 847.
— Dragendorff's Prüfung auf fremde Bitterstoffe 845.
— Ebullioskop von Malligand 838.
— Eigenschaften 841.
— Extract 840.
— Extractgehalt der Stammwürze 840.
— Extractrest 836.
— Farbengrad 840.
— Farbstoffe 844.
— Gentipikrin 847.
— Gerste s. Gerste.
— Glycerin 840.
— Hefe s. Hefe.
— Hopfen s. Hopfen.
— Kohlensäure 833.

Bier, Kohlensäuredruckbestimmung 836.
— Lupulin 846.
— Maischapparat von Reischauer 824.
— Maischversuch 823.
— Malz s. Malz.
— Menyanthin 847.
— Monocalciumsulfit 843.
— Natriumsalicylat 844.
— Naturwürzen 833.
— Nebenerzeugnisse 848.
— Pech zum Pechen der Fässer s. Brauerpech.
— Pikrinsäure 847.
— Pikrotoxin 847.
— Quassiabitter 845.
— Quassiin 847.
— Rohrzucker 841.
— Saccharometer 815.
— Salicylsäure 844.
— Schwackhöfer's Kohlensäurebestimmung 833.
— Stärkezucker 841.
— Surrogate 841.
— Syrup 841.
— Treber 848.
— Vergährungsgrad 840.
— Vollmundigkeit 840.
— Wasser 816.
— Würze s. Würze 822.
Bikaliumpyrochromatmethode zur Eisenerzanalyse 190.
Binitronaphtol s. Naphtalingelb.
Bischof's pyrometrische Thonprüfung 1028.
Bittermandelölgrün s. Malachitgrün.
Blau, wasserlösliches s. Anilinblau.
Blauholz 967.
— Verhalten auf der Faser 967.
Blauholzextract 967.
Blei 291. 302.
— Glätte 306.
— Legirungen 307.
— raffinirtes 302.
— Schrot 307.
Bleiacetat 956.
Bleiberger Probe der Bleierze 297.
Bleibestimmung in Erzen in Clausthal 398.
— in Erzen in Oker 399.
Bleichromat 973.
— Verhalten auf der Faser 974.
Bleierze 292.
— Blei 292.
— Bleiberger Probe 297.
— Bleihüttenproducte 303.
— Bleischlacken 302.
— Cyankaliumprobe 294.
— Hempel's Probe 296.
— Löthrohrprobe 295.
— Potaschenprobe 295.
Bleierze, Proben 292.
— quantitative Analyse 298.
— Schwefelsäureprobe 294.
— Storer-Mohr's Probe 297.
— Streng's Probe 295.
Bleiglanz 298.
Bleiglanzschlieche in Clausthal 397.
Bleiglätte s. Glätte.
Bleihüttenproducte 303.
Bleikammern 407. 421.
— Anemometer 422.
— austretende Gase 422.
— Bodensäure 421.
— Geschwindigkeit mit welcher die Gase durch die Kammern streichen 422.
— Kammersäure 407.
— Salpetergase in Boden- und Tropfsäure 421.
— Tropfsäure 421.
Bleiprobe der Silbererze 313.
— von Erzen in Freiberg i. S. 402. 403.
Bleisalze 956.
Bleischlacken 302. 305.
Bleispeisen 304.
Bleistein 303.
— Blei 302.
— Kupfer 302.
— Schwefel 301.
— Silber 302.
Bleisuperoxyd 973.
Bleiweiss 971.
Bleizucker 956.
Blicksilber in Oker 400.
Bloch's Feculometer 662.
Blutmehl s. Ledermehl.
Bollankawachs 123.
Bolley's Calorimeter 34.
Bordeau 983.
Boulangerit 299.
Bournonit 283. 300.
Brandsilber in Clausthal 397.
Brauerpech 821.
Braunbleierz 300.
Braunkohle 16. 18.
Braunkohlentheeröle s. auch Mineralöle 107.
Braunstein, Bunsen's Jodmethode 502.
— disponibler Sauerstoff 502.
— Eisenoxydulsulfatmethode zur Sauerstoffbestimmung 502.
— für Glas 1056.
— Kohlendioxyd 501. 504.
— Salzsäuremenge, die zu seiner Zersetzung nöthig 503.
— Wasser 500. 501.
— zur Chlorkalkbereitung 500.
Braunsteinregeneration nach Weldon 507.

Braunsteinschlamm, Basis 508.
— Mangan 508.
— Mangandioxyd 508.
Brennstoffe 13.
— Asche 18.
— Aschenbeschaffenheit 38.
— Backkohlen 24.
— Berthier's Heizwerthbestimmung 32.
— Bolley's Calorimeter 34.
— Braunkohle 16. 18.
— Briquettes 14.
— Elementaranalyse 26.
— Faserkohle 14.
— Festigkeit 38.
— Feuchtigkeit 13. 16.
— Flammkohlen 24.
— Gaskohlen 24.
— Generatorgase 14.
— Glanzkohle 14.
— Graphitpyrometer 42.
— Heizversuche 37.
— Heizwerth 31.
— — nach der Elementaranalyse 31.
— Heizwerthbestimmung durch den Dampfkessel 35.
— Holz 13.
— Holzkohlen 13.
— Hygroskopicität 17.
— Imbibitionswasser 17.
— Koks 15. 16.
— Koksausbeute 23.
— Mattkohle 14.
— Nässprobe 17.
— Phosphor 21.
— Prinsep's Legirungen 52.
— Probenahme 14.
— Pyrometrie 39.
— Qualität 30.
— Quecksilberthermometer zur Messung hoher Temperaturen 46.
— Rückstand 38.
— Rumford's Calorimeter 33.
— Sandkohlen 24.
— Schwefel 20.
— Siemens' Widerstandspyrometer 62.
— Sinterkohlen 24.
— specifisches Gewicht 16.
— Steinkohle 16. 18.
— Steinkohlen 13.
— Steinle-Hartung's Graphitpyrometer 42.
— Stickstoff 29.
— Temperaturbestimmungen durch Schmelzpunktbeobachtungen 51.
— Torf 16. 18.
— Verdampfungseffect 32.
— Vergasbarkeit beim Verkoken 30.
— Vergasungswerth 30.
Brennstoffe, Verkokungsprobe 22.
— — bei nicht zum Verkoken dienenden 26.
— Verkokungsrückstände 24.
— Weinhold's Calorimeter 57.
— westphälische Kohlen 24.
— Widerstandspyrometer 62.
— Zerkleinerung 15.
Brett's Chronograph 579.
Briquettes 14.
Brisanzbestimmung des Schiesspulvers 576.
Brix' Grade bei der Rübenzuckerfabrikation 694.
Bromfabrikation 454.
Brommethode zur Bestimmung des Schwefels im Roheisen 229.
Bromnatronlauge für Handelsdüngeranalyse 519.
Bronze 290.
Bunsen's Analyse der Hochofengase 24.
Bunsen'sche Jodmethode zur Bestimmung des disponiblen Sauerstoffs im Braunstein 502.
Bunsen's Photometer 99.
Bunsen-Schilling's Bestimmung des specifischen Gewichtes des Leuchtgases 103.
Buntkupfererz 279.

C.

Cadmiumerze, Cadmium 349.
Calciumcarbonat zur Sodabereitung 470.
Calciumphosphatlösung (titrirt) für Handelsdüngeranalyse 517.
Calciumsaccharat 690.
Calciumsulfit für Stärkezucker 670.
Calorimeter 33.
Calorimetrische Versuche zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit des Schiesspulvers 568.
Carnaubawachs 126.
Cement s. Kalk.
— s. Portlandcement.
— römischer 600.
Cementkupfer 289.
Cerealien 658.
Cerealien, Maischextract 659.
— Stärkegehalt 659.
Ceresin 122. 125.
— Carnaubawachs 126.
— Fichtenharz 126.
— Kohlungsrückstände 127.
— Schmelzpunkt 125.
— Verfälschungen 126.
Chamäleonlösung für Gerbsäurebestimmung 926.
— zum Titriren des Eisens 185.

Chamäleonmethode der Kupfererze 267.
— der Nitrose auf salpetrige Säure 430.
— zur Eisenerzanalyse 185.
— zur Zinkbestimmung in Zinkerzen 345.
Chilisalpeter 455.
— Natriumchlorid 455.
— Natriumnitrat 455.
— Stickstoff 542.
— Wasser 455.
— zum Düngen 542.
Chlorammonium aus Gaswasser 460.
Chlorkalium 455.
Chlorkalk 500.
— Chlorprocess 505.
— Deacon's Chlorprocess 505.
— Gay-Lussac's Probe 511.
— Gehalt 510.
— Penot's Probe 512.
— Rückstände, Regeneration 500.
— Weldon's Masse 507.
Chlorkalkbereitung, Chlor 505.
Chlorzink 958.
Chromeisenstein 958.
— Genth's Analyse 958.
— Mitscherlich's Analyse 959.
Chromgelb s. Bleichromat.
Chromgrün 976.
Chromorange s. Bleichromat.
Chromroth s. Bleichromat.
Chromsaures Kalium 958.
Chrysoïdin 982.
Citronensäure im Rübenzucker 804.
Clausthal, Untersuchungsmethoden von Erzen 397.
Coccin 992.
Coccinin 983.
Cochenille 970.
— ammoniakalische 970.
— Farbstoffbestimmung 970.
— mineralische Beimengungen 970.
— Verhalten auf der Faser 970.
Coeruleïn 991.
— Verhalten auf der Faser 991.
Coleman's Consistenzprobenapparat für Schmiermittel 646.
Colorimeter zur Bestimmung des Farbengrades der Würze 831.
Colorimetrische Methoden für Metalle 256.
Corallin 989.
— gelbes 989.
— rothes 989.
— Verhalten auf der Faser 989.
Curcuma 969.
— Verhalten auf der Faser 969.
Cyankaliumprobe der Bleierze 294.
Cyanosin 992.

D.

Davy's Gerbsäurebestimmung 915.
Degras, Asche 934.
— Fett 933.
— für Lederbereitung 933.
— Schwefelsäure 934.
De Koninck's Sulfatanalyse 463.
Densimeter 441.
Deutsche Probe der Kupfererze 259.
— — der Zinnerze 383.
Deville's Gebläseofen 1033.
Dextrin 665. 666.
— Betrieb 666.
— Gehaltsbestimmung 666.
— lösliche Bestandtheile 667.
— Stärkezucker 667.
— unlösliche Bestandtheile 667.
— Wasser 668.
Diabas für Glas 1057.
Diastase 877.
Digallussäure 913.
Dinitrokresolammon s. Victoriaorange.
Dioptas 279.
Diphenylaminblau 985.
— Verhalten auf der Faser 985.
Dünger s. Handelsdünger.
— Mischungen, Kali 547.
— Phosphorsäure 547.
— Stickstoff 548.
Dumas' Stickstoffbestimmung im Handelsdünger 524.
Durchschnittsprobe der Metalle 251.
Dynamit u. dergl. 584.

E.

Ebullioskop von Malligand 838.
Ecarlate 992.
Eggertz' Kohlenstoffprobe 223.
— Schwefelprobe 227.
Eichenrinde, Durchschnittsprobe 928.
— Untersuchung 928.
Einfettungsmittel für Lederbereitung 933.
Eisen 173.
— Bestimmung 184.
— Bunsen's Analyse der Hochofengase 242.
— Gichtgase 235.
— Hochofengase 235.
— Orsat's Analyse der Hochofengase 243.
— Roheisen s. Roheisen.
— Schlacken 234.
— schmiedbares s. Roheisen.
— Silicium 249.
— Stöckmann's Analyse der Hochofengase 242.

Eisen, Titrirmethoden 185.
Eisenbestimmung in Erzen in Oker 400.
Eisenchloridmethode zur Schwefelbestimmung im Eisen 231.
Eisenerze, Alkalien 205.
— Ammonmolybdatmethode zur Bestimmung der Phosphorsäure 207.
— Aufschliessen 183.
— Barium 203.
— Bestandtheile 180.
— Betrieb 214.
— Bikaliumpyrochromatmethode 190.
— Chamäleonmethode 185.
— Eisen 184.
— Eisenoxyd 193.
— Eisenoxydul 193.
— Kaliummolybdatmethode zur Bestimmung der Phosphorsäure 209.
— Kohlensäure 212.
— Lösen 183.
— organische Substanz 211.
— Phosphorsäure 206.
— Probenahme 174.
— qualitative Analyse 181.
— quantitative Analyse 183.
— quantitative Trennungen 194 etc.
— Schmelzprobe 175. 179.
— Schwefel 209.
— Schwefelsäure 209. 211.
— Tiegelschmelzofen zur Schmelzprobe 178.
— Titansäure 204.
— Wasser 211.
— Zinnchlorürmethode 190.
— Zuschläge 213.
Eisenhüttenerzeugnisse, Mangan 247.
Eisenoxydulsulfatmethode für Braunstein 502.
Eisensalze 949.
Eisenvitriol 949.
Eisenvitriolthon 999.
Eisessig 905.
— Bardy's Werthbestimmung 907.
— Rüdorff's Werthbestimmung 906.
— Werth 905.
Eisfeldt-Follenius' Zuckerbestimmung im Zuckerrübensaft 756.
Elektrolytische Methoden für Metalle 256.
Elementaranalyse der Brennstoffe 26.
Emaillen 1060.
— Bleiemaillen 1060.
— Kryolithemaillen 1060.
— Zinnemaillen 1060.
Engler's Petroleumprüfer 158.
Englische Probe der Kupfererze 260.
— — der Zinnerze 384.
Entflammungspunkt des Petroleums 144.
Eosin 990.
— Verhalten auf der Faser 990.
Erdmann's Gasprüfer 103.
Erze, Manganbestimmung 247.
Eschka's Quecksilberprobe 373.
Essig 887. 891.
— Acetometer 895.
— acidimetrische Bestimmung des Gehaltes 893.
— Aldehyd 901.
— aräometrische Bestimmung des Gehaltes 891.
— Ausbeute 890.
— Bieressig 891. 899.
— Bildung 887. 890.
— Blei 901.
— Cideressig 899.
— Essiggut 887. 889.
— Essigsäurebestimmung auf volumetrischem Wege 895.
— färbende Zusätze 888.
— freie Mineralsäuren 899.
— Gehalt 891.
— Gewürze 901.
— Holzessig 902.
— Holz für Darstellung desselben 888.
— Kupfer 901.
— metallische Beimengungen 901.
— Mineralsäuren, quantitative Analyse 901.
— Obstessig 891.
— organische Beimengungen 901.
— Salpetersäure 900.
— Salzsäure 900.
— Schwefelsäure 900.
— Speiseessig 891.
— Spiritus für die Fabrikation desselben 888.
— Verfälschungen 899.
— Wasser für die Fabrikation desselben s. Wasser.
— Weinessig 891.
— Weinsäure 901.
— Zinn 901.
Essigbildungsprober 890.
Essiggut 889.
Essigprober 890.
Essigprüfungsmethoden 894.
Essigsäure 887. 902. 905.
— Ameisensäure 905.
— empyreumatische Stoffe 905.
— Gehalt 905.
— in Rübenzucker 803.
— in vergohrenen Flüssigkeiten 875.
— organische Stoffe 905.
— Salzsäure 905.
— Schwefelsäure 905.
— schweflige Säure 905.
— Verunreinigungen 905.
Essigsorten 899.
Evans' Schwefelbestimmung im Leuchtgase 95.

F.

Fahlerz 280. 323.
Farbstoffe 963.
Faserkohle 14.
Feculometer von Bloch 662.
Fehling'sche Lösung 675. 859.
Fehling's Gerbsäurebestimmung 917.
— Traubenzuckerbestimmung 674.
Felle 919.
Fesca's hydrostatische Wage 655.
Fette 607.
— Alaun 618.
— Blei 618.
— elektrisches Leitungsvermögen 612.
— Erstarrungspunkt 612.
— Fettgehalt der Rohstoffe 608.
— für Seifenbereitung 624.
— Geruch 610.
— Harze 616.
— Harzöle 616.
— Mineralöle 617.
— Oleometer 608.
— physikalische Untersuchung 610.
— Reactionen der flüssigen 613.
— Rohstoffe 607.
— Schmelzpunkt 611.
— Schwefelsäure 618.
— specifisches Gewicht 610.
— Verunreinigungen 616.
Fettseife 624.
Feuerwerkssätze 582.
Fichtenharz zur Verfälschung des Ceresins 126.
Fingerpumpen 464.
Finkener-Scheibler's Apparat zur Kohlensäurebestimmung im Kalkstein 593.
Fischmehl s. Hornmehl.
Fisetholz 969.
— Verhalten auf der Faser 969.
Flammkohlen 24.
Flavin s. Quercitron.
Fleck-Wolf's Gerbsäurebestimmung 915.
Fleischmehl s. Hornmehl.
Flussspath für Glas 1055.
Freiberg, Untersuchungsmethoden von Erzen 401.
Fresenius' Essigsäurehydratbestimmung 903.
— Schwefelbestimmung in Kupfererzen 277.
— — in Pyriten 411.
Fruchtsäfte, Alkoholgehalt der vergohrenen 888.
Fuchsin 980.
— Gang der Schmelze 981.
— Säurefuchsin 982.
— Verhalten auf der Faser 982.
Füllmasse, Alkalinität 783.
— Asche 783.
— bei Rübenzuckerfabrikation 782.
— Farbe 784.
— Invertzucker 783.
— Nichtzucker 783.
— Quotientberechnung 784.
— Wasser 782.
— Zucker 783.
Fuselöl 886.

G.

Gährungsgleichung 877.
Galetti'sche Zinkbestimmung in Zinkerzen 344.
Galetti's Probe der Kupfererze 268.
Gallusgerbsäure 913.
Galmei 350.
— flüchtige Bestandtheile 338.
Garkupfer 289.
Gaskohlen 24.
Gasprüfer 103.
Gaswasser 459.
— Ammoniak 459. 460.
— Ammoniaksalze 460.
— für Leuchtgasbereitung 105.
Gay-Lussac'sche Chlorkalkprobe 511.
Gay-Lussac's Schüttelapparat 317.
— Titrirmethode für Silbererze 315.
Gay-Lussac-Thurm 409.
— — austretende Gase 431.
— — Chamäleonprobe der Nitrose 430.
— — eintretende Gase 423.
— — Nitrometer von Lunge 426.
— — Nitrose s. Nitrose.
— — Salpetersäure 425. 426. 430.
— — salpetrige Säure in den eintretenden Gasen 423.
— — Schwefeldioxyd in den eintretenden Gasen 423.
— — Stickoxyd in den eintretenden Gasen 424.
— — Stickoxydul in den eintretenden Gasen 423.
— — Stickstoffsäuren 430.
— — Stickstoffsäuren in Summa 426.
— — Stickstoffsauerstoffverbindungen in den eintretenden Gasen 423.
— — Untersalpetersäure in den eintretenden Gasen 423.
Gelbholz 968.
Gelbholzextract 968.
— Verhalten auf der Faser 969.
Generatorgase 14.
Genth's Chromeisensteinanalyse 958.
Gerbsäure 913.

Gerbsäure, Bestimmung nach Davy 915.
— — nach Hammer 918.
— Vergleichung der Resultate der verschiedenen Bestimmungsmethoden 931.
Gerbsäurebestimmung 914.
Gerbstoffe 913.
Gerland's Gerbsäurebestimmung 918.
Gerste, Alkoholextract 821.
— Asche 821.
— Fett 821.
— Keimfähigkeit 819.
— Nobbe's Keimapparat 819.
— Phosphorsäure 821.
— Schwere 818.
— Stärke 820.
— Stickstoff 820.
— Wasser 819.
Getreide s. Cerealien.
— für Spiritusbereitung 863.
— für Stärkezucker 668.
Gichtgase 235.
Girond's Photorheometer 103.
Glätte 302.
— für Glas 1054.
Glanzkohle 14.
Glas 1049.
— Alabasterglas 1057.
— Analyse 1057.
— Aventuringlas 1052.
— Barit in bleifreiem 1064.
— Bestandtheile 1049.
— Bleiglas 1058.
— bleifreies, Analyse 1063.
— bleihaltiges, Analyse 1067.
— Bleioxyd 1068.
— Chromoxydfärbung 1061.
— Eisenoxydfärbung 1061.
— Eisenoxyd in bleifreiem 1064.
— Färbung 1051.
— Flaschenglas 1051.
— Gebläseprobe 1057.
— Goldfärbung 1062.
— Haematinonglas 1052.
— Hohlglas 1051.
— Kali-Bleiglas 1050.
— Kali-Kalkglas 1050.
— Kalium 1067.
— Kalk in bleifreiem 1066.
— Kieselsäure in bleifreiem 1063.
— — in bleihaltigem 1067.
— Kryolithglas 1060.
— Krystallglas 1051.
— Kupferoxydfärbung 1061.
— Löthrohrprobe 1057.
— Magnesia in bleifreiem 1066.
— Manganoxyd in bleifreiem 1064.
— Natrium 1067.
— Natronbleiglas 1050.
— Natronkalkglas 1050.
— Schwefelsäure in bleifreiem 1066.
Glas, Spiegelglas 1051.
— Tafelglas 1051.
— Thonerde in bleifreiem 1064.
— Uranoxydfärbung 1061.
— Zinnglas 1060.
Glassorten 1050.
Glasflüsse s. Glas.
Glasuren 1041.
— Bleiglasuren 1041. 1060.
— Zinnglasuren 1060.
— Zusammensetzung 1042.
Glaubersalz für Glas 1055.
— s. Sulfat.
Gloverthurm 407.
Glycerin 623.
— für Lederbereitung 934.
— Zucker 624.
Gold 325.
— Amalgamationsprobe goldführender Gesteine 326.
— Ansiedeprobe goldführender Gesteine 326.
— Betrieb 326.
— gediegen 335.
— Gehalt von Kiesen, Quarz und Abbränden 326.
— in Clausthal 397.
— Legirungen 336.
— Reinheit 336.
— Scheidung von Silber 329.
— Tiegelprobe goldführender Gesteine 327.
— Trennung von Platin, Palladium und Iridium 334.
— Verunreinigungen 336.
— Waschprobe goldführender Gesteine 326.
Goldbarren, Verkaufsprobe in Freiberg i. S. 403.
Goldbestimmung in Erzen in Clausthal 398.
— — in Oker 400.
Goldchlorid 957.
Golderze, quantitative Analyse 335.
Goldhaltige Lösungen 957.
Goldproben von Erzen in Freiberg i. S. 402.
Goldprobe von Hüttenproducten 328.
— von Münzen 328.
Goldsalze 956.
Granit für Glas 1057.
Graphit, Roheisen 222.
Graphitpyrometer 42.
Grassi's Gerbsäurebestimmung 923.
Grude 121.
Grünbleierz 300.
Guano, Peruguano s. Peruguano.
Guanophosphate, Feuchtigkeit 539.
— Kohlensäure 539.
— Phosphorsäure 539.
— Sand 539.

Guanophosphate, Stickstoff 539.
— Thon 539.
Guignet's Grün 976.
Gyps 605.
— Brennen 605.
Gypsmergel 999.
Gypsthon 999.

H.

Haas' Petroleumprüfer 162.
Häute 919.
Hammer's Gerbsäurebestimmung 918.
Handelsdünger 515.
— Ammoniakbestimmung durch Destillation 534.
— azotometrische Stickstoffbestimmung 528.
— Dumas' Stickstoffbestimmung 524.
— Kalium 534.
— Molybdänmethode für Phosphorsäure 520.
— Phosphorsäurebestimmung 520.
— Probenahme 515.
— Stickstoff 528.
— Urantitrirmethode für Phosphorsäure 522.
— Varrentrapp-Will-Peligot's Stickstoffbestimmung 526.
Hartblei 302. 307.
Harzseife 624.
Heerd 302.
Heeren's Dichtigkeitsprobe des Schiesspulvers 558.
Hefe 849.
— Bildung 863.
— käufliche 850.
— Presshefe 850.
— Salzhefe 849.
— Stellhefe 849.
Hefebildende Stoffe 878.
Hefenzählmethode 880.
Hefenzellen, morphologische Beschaffenheit 880.
Heinzerling's Lederuntersuchung 936.
Heizversuche 37.
Heizwerthbestimmung der Brennstoffe 31.
Helvetiagrün 987.
— Verhalten auf der Faser 987.
Hempel's Probe der Bleierze 296.
Höllenstein 956.
Hoffmeister's Schälchen 863.
Hochofengase 235.
— Probenehmen 235.
— Sammelgefässe 237.
— Staub 237.
Holz 13.
— für Essigsäuredarstellung 888.
Holzessig 902.
Holzessig, Essigsäurehydrat 902.
— Fresenius' Essigsäurehydratbestimmung 903.
Holzgeist 887. 907.
— Aceton 911.
— Aethylalkohol 911.
— für Methylanilinviolett 987.
— Gehalt 907.
— Krämer-Grodzki's Gehaltsbestimmung 909.
— Krell's Gehaltsbestimmung 907.
— Verunreinigungen 911.
Holzkohle 13.
— Entzündungstemperatur 554.
— Feuchtigkeit 553.
— für Schiesspulver 553.
Hopfen für Bierbereitung 816.
— Gehalt 817.
— Schwefelung 817.
Hornmehl, Phosphorsäure 545.
— Stickstoff 545.
Hydrostatische Wagen, specifisches Gewicht der Kartoffel 655.

I.

Indigo 966.
— Farbstoffbestimmung 967.
— Verhalten auf der Faser 967.
Indigocarmin 967.
— Verhalten auf der Faser 967.
Indigocarminlösung für Gerbsäurebestimmung 926.
Induline 986.
— Verhalten auf der Faser 986.
Ingram-Stapfer's Schmierprobenapparat 633.
Invertzucker 810.
Invertzuckerlösung 720.

J.

Jamesonit 299.
Jetphotometer 103.
Jodlösung zur Zinnchlorürmethode bei der Eisenerzanalyse 190.
Jodometrische Probe der Kupfererze 267.

K.

Kaiserroth 992.
Kalisalpeter 456.
— aräometrische Bestimmungen 457.
— aus Chilisalpeter 455.
— Chlor 457.
— französische Salpeterprobe 456.
— österreichische Salpeterprobe 456.
— Magnesiumsalze 457.

Kalisalpeter, Natriumnitrat 457.
Kaliseife 624.
Kaliumaluminiumsulfat 949.
Kaliumchlorid, Analyse 449.
— Kalium 452.
— Preisbestimmung 449.
— Schwefelsäure 451.
— Wasser 449.
Kaliumchromat 958. 960.
Kaliumferrocyanidmethode zur Zinkbestimmung in Zinkerzen 344.
Kaliummolybdatmethode zur Phosphorsäurebestimmung 209.
Kaliumnitrat, Bestimmung desselben im Kochsalz 458.
Kaliumpermanganat s. Chamäleon.
Kaliumpyrochromat für Alizarinroth 993.
Kaliumpyrogallat zur Sauerstoffbestimmung 419.
Kaliumsalpeter, Kalium 542.
— Stickstoff 542.
— zum Düngen 542.
Kaliumsalze 546.
— Chlor 547.
— Kali 546.
— Unlösliches 547.
— Wasser 547.
Kalk 591. 599.
— Ausgiebigkeit 599.
— für Glas 1053.
— für Lederbereitung 932.
— für Rübenzucker 688.
— hydraulischer 600.
— Löschfähigkeit 599.
— Mörtelvolumeter von Michaelis 599.
— Stehen 600.
Kalkspath für Glas 1053.
Kalkstein für Aetzkalk 592.
— Alkalien 598. 732.
— Aluminium 597. 730.
— Analyse 596.
— Calciumcarbonat 735.
— Eisen 597. 730.
— Festigkeit 592.
— Finkener-Scheibler's Kohlensäurebestimmung 593.
— für Bausteine 592.
— für Rübenzuckerfabrikation 729.
— für Stärkezucker 669.
— Kalk 597.
— Kieselsäure 596. 730.
— Kohlensäure 592.
— Magnesia 598.
— Magnesium 732.
— Mangan 597.
— Phosphorsäure 598.
— Sand 599.
— Schwefel 598.
— Schwefelsäure 732.
Kalkstein, Silicate 730.
— Thon 595.
— Wasser 592.
— Wetterbeständigkeit 592.
Kammersäure 407.
Kaolin 998.
Kartoffeln für Spiritusfabrikation 858.
— hydrostatische Wagen 655.
— lösliche stickstoffhaltige Körper 879.
— Saccharimeter 652.
— Schwarze's specifische Gewichtsbestimmung 654.
— specifisches Gewicht 652.
— Stärkebestimmung nach dem specifischen Gewicht 859.
— Stärkegehalt 650.
— Stärkemehlgehalt auf chemischem Wege 657.
— — aus dem specifischen Gewichte 649.
— — der für Spiritusfabrikation verwendeten 858.
— Stohmann's specif. Gewichtsbestimmung 657.
Kartoffelprober von Krocker 861.
Kartoffelstärke s. Stärke.
Kartoffelwage von Hurtzig 861.
— von Reimann 861.
Kaufproben von Erzen in Freiberg i. S. 401.
Kermesbeeren 970.
Kernseife 624.
Kiefer'sches Reagenz 897.
Kiesabbrände 442.
— von der Schwefelsäuredarstellung 409.
Kiese für englische Schwefelsäure 405.
Kieselsäure für Glas 1053.
Kieselthon 999.
Kieselzinkerz 350.
Knallquecksilber 587.
Knochen für Leimbereitung 943.
Knochenkohle, Abfall bei der Rübenzuckerfabrikation 782.
— Calciumcarbonat 735.
— Calciumcarbonat in der für Rübenzuckerfabrikation verwendeten 779.
— Calciumhydroxyd in der für Rübenzuckerfabrikation verwendeten 779.
— Calciumsulfat 735.
— — in der für Rübenzuckerfabrikation verwendeten 779.
— entfärbende Kraft bei Rübenzuckerfabrikation 781.
— Entfärbungskraft 742.
— für Rübenzucker 689.
— für Rübenzuckerdarstellung 734. 779.

Knochenkohle, für Stärkezucker 670.
— Kiesel 734.
— Kohlenstoff 734.
— organische Stoffe 742.
— — Substanzen in der für Rübenzuckerfabrikation verwendeten 781.
— Phosphorsäure 742.
— Scheibler's Calciumcarbonatbestimmung 735.
— specifisches Gewicht 742.
— Wasser 739.
— Wiederbelebung 690.
— — bei der Rübenzuckerdarstellung 779.
— Zuckergehalt bei der Rübenzuckerfabrikation 690.
Knochenleim, Dämpfverfahren 944.
— Fabrikation 943.
— Säureverfahren 943.
Knochenmehl, Feinheit 545.
— Feuchtigkeit 545.
— Phosphorsäure 544.
— — im aufgeschlossenen 545.
— Stickstoff 545.
— — im aufgeschlossenen 545.
Knochenphosphate, Feuchtigkeit 538.
— Kalk 538.
— Kohlensäure 538.
— Phosphorsäure 538.
— Sand 538.
— Stickstoff 538.
— Thon 538.
Kobalt 354.
— Hüttenproducte 368.
— Künzel's Probe 359.
— Plattner's Probe 350.
— Trennung von Nickel 364.
— Winkler's Probe 359.
Kobalterze, Kobalt 355.
— quantitative Analyse 368.
Kobaltglanz 368.
Kobaltkies 368.
Kobaltprobe 358.
— von Erzen in Freiberg i. S. 403.
Kochsalz, Analyse 447.
Kochsalzthon 999.
Körnerfrüchte für Spiritusbereitung 863.
Kohle zur Sodabereitung 470.
Kohlen, Verwendbarkeit nach der Verkokungsprobe 25.
Kohlenletten 999.
Kohlensäurebestimmung im Bier nach Schwackhöfer 834.
— im Kalkstein 592.
— im Leuchtgase 97.
Kohlenstoff im Roheisen 215.
— Roheisen, Verbrennungsmethode 219.
Kohlungsrückstände s. Ceresindarstellung 127.
Kohlungsrückstände bei der Mineralölbereitung 118.
Koks 15. 16.
— Schwefel 105.
Kolb's Schwefelbestimmung in Kupfererzen 278.
Koprolithen s. Mineralphosphate.
Krämer-Grodzki's Gehaltsbestimmung des Holzgeistes 209.
Krätzen 313.
Kräusenharz 850.
Krapp 963.
— Färbevermögen 964.
— Probefärben 964.
— Verfälschungen 963.
— Verhalten auf der Faser 965.
— Wasser 964.
Kreide für Glas 1053.
— für Stärkezucker 669.
Krell's Gehaltsbestimmung des Holzgeistes 907.
Kreuzbeeren 969.
— Verhalten auf der Faser 969.
Kreuzbeerenextract 969.
Krocker's Kartoffelprober 861.
Künzel's Kobaltprobe 359.
Kupfer 257. 288.
— Betrieb 257.
— Cementkupfer 289.
— Erze 257.
— Garkupfer 289.
— gediegen 279.
— in Oker 400.
— Legirungen 289.
— raffinirtes 289.
Kupferbestimmung in Erzen in Clausthal 398.
— — in Oker 399.
Kupfererze, Chamäleonprobe 267.
— deutsche Probe 259.
— englische Probe 260.
— Fresenius' Schwefelbestimmung 277.
— Galetti's Probe 268.
— jodometrische Probe 267.
— Kolb's Schwefelbestimmung 278.
— Kupfer 258.
— Lagrange's Probe 268.
— Löthrohrprobe 261.
— Mansfelder Probe 271.
— Mohr's Probe 268.
— Parkes-Steinbeck's Probe 264.
— Pelouze's Probe 262.
— Pincus' Batterie zur Elektrolyse 272.
— Probe 258.
— quantitative Analyse 279.
— Schützenberger-Riesler's Probe 268.
— Schwarz's Probe 268.
— Schwefel 277.

Kupfererze, Volhard's Probe 269.
— Zinnchlorürmethode 265.
Kupferglanz 279.
Kupferglimmer 286.
Kupferhüttenproducte 283.
— Glimmer 286.
— Kupferstein 283.
— Ofensauen 284.
— Schlacken 286.
— Schwarzkupfer 287.
Kupferkies 279.
— in Clausthal 397.
Kupferprobe von Erzen in Freiberg i. S. 402. 403.
Kupfersalze 955.
Kupferschlacken 286.
Kupferstein 283. 303.
Kupfervitriol 955.

L.

Lack Dye 970.
Lackmustinctur 898.
Lagrange's Probe der Kupfererze 268.
Latrinendünger 548.
— Asche 548.
— Kali 548.
— Phosphorsäure 548.
— Stickstoff 548.
Laugen für Seifenbereitung 624.
Leder 913. 934.
— Asche 936.
— Beschwerungsmittel 938.
— bleibende Elasticität 941.
— Chloraluminium 938.
— Chlorbarium 938.
— Dehnung 941.
— Festigkeit 940.
— Fett 935. 936.
— gares, Erkennung desselben 938.
— Gerbbestandtheile 935.
— Gerbsäure 938.
— Gerbstoff 938.
— Harz 935.
— Heinzerling's Untersuchung 936.
— Kalk 935.
— Marquis' Untersuchung 935.
— Mineralbestandtheile 938.
— physikalische Prüfung 939.
— Stickstoff 937.
— Traubenzucker 938.
— Volumveränderung 939.
— Wasser 936.
— Widerstand gegen das Zerbrechen 931.
Ledermehl, Phosphorsäure 542.
— Stickstoffe 542.
Lehm 999.
Leim 913. 941.
— Fassleim 947.
Leim, Knochenleim s. Knochenleim.
— Lederleim 941.
— Tafelleim s. Tafelleim.
Leimgallerte 947.
Leimleder, Prüfung 942.
— Verunreinigung 942.
— Wasser 942.
Leimseife 624.
Leinöl, Verfälschung 619.
Letheby's Schwefelbestimmung im Leuchtgase 96.
Letten 999.
Leuchtgas 81.
— Ammoniak im gereinigten 97.
— — im Rohgase 82.
— aus den Rückständen der Mineralöle 172.
— Betrieb 82.
— Bunsen-Schilling's Bestimmung des specifischen Gewichtes 103.
— Evan's Schwefelbestimmung 96.
— Gasprüfer 103.
— Gaswasser s. Gaswasser.
— gereinigtes 91.
— Jetphotometer 103.
— Kohlensäure im gereinigten 97.
— — im Rohgas 85.
— Koks s. Koks.
— Leuchtwerth des gereinigten 98.
— Oechelhäuser's Kohlensäurebestimmung 97.
— Photometer 99.
— Photorheometer 103.
— Reinigungsmasse s. Reinigungsmasse.
— Rohgas 82.
— Rüdorff's Kohlensäurebestimmung 85.
— Schwefelverbindungen im gereinigten 92.
— Schwefelwasserstoff im Rohgas 86.
— Scrubberthätigkeit 84.
— specifisches Gewicht vom gereinigten 103.
— Steinkohle s. Steinkohle.
— Theer im Rohgase 88.
— Tieftrunk's Ammoniakbestimmung 83.
— — Controle der Scrubberthätigkeit 84.
— — Theerbestimmung 88.
— Valentin-Tieftrunk's Schwefelbestimmung 92.
Lipowitz' Leimprobe 945.
Löss 999.
Löthrohrapparat 1058.
Löthrohrprobe der Bleierze 295.
— der Kupfererze 261.
— der Silbererze 313.
— der Zinnerze 384.
Lohmesser 914.

Lowe's Jetphotometer 103.
Lunge's Absorptionsapparat zur Controle der Condensation der Salzsäure 464.
— Schwefelbestimmung in Pyriten 412.
Lyoner Blau s. Anilinblau.

M.

Mac Naught's Schmierprobenapparat 631.
Mactear's Ammoniakmethode zur Bestimmung der Stickstoffsäuren in der Nitrose 429.
Märcker's Stärkebestimmung im Malz 820.
— Stärkemehlbestimmung in Kartoffeln 858.
Magdalaroth 992.
— Verhalten auf der Faser 992.
Magnesiamixtur für Handelsdüngeranalyse 517.
Mais s. Cerealien.
— für Stärkezucker 668.
Maischapparat von Reischauer 824.
Maische, alkoholbildende Stoffe in der süssen 863.
— alkoholbildende Stoffe in der vergohrenen 873.
— Alkohol in der vergohrenen 874.
— Analyse der süssen, Beispiel 872.
— Bernsteinsäure in der vergohrenen 875.
— Diastase 877.
— diffusibele stickstoffhaltige Körper 879.
— Essigsäure in der vergohrenen 875.
— Gährungsgleichung 877.
— gelöste Stärke 870.
— gelöster Stickstoff 878.
— Hefenzählmethode 880.
— mikroskopische Untersuchung 879.
— Milchsäure in der vergohrenen 875.
— Milchsäureferment 880.
— Presshefenmaische 879.
— scheinbare Vergährung 874.
— süsse 863.
— Treber s. Treber.
— Unreinlichkeitsquotient 878.
— vergohrene 873.
— wirkliche Vergährung 874.
— Zucker 864.
— Zuckergehalt der vergohrenen 874.
Malachit 279.
Malachitgrün 986.
— Verhalten auf der Faser 986.
Maltose 674.
Malz, Extractausbeute 823.
Malz, für Spiritusbereitung 863.
— für Stärkezucker 669.
— lösliche stickstoffhaltige Körper 879.
— Säure 831.
— Stärke 823.
— Wasser 822.
Manganbestimmung in Erzen und Eisenhüttenerzeugnissen 247.
Mansfelder Probe der Kupfererze 271.
Marmor für Glas 1053.
Marquis' Lederuntersuchung 935.
Martiusgelb s. Naphtalingelb.
Maschinenschmieröl 166.
— Abkühlungsprobe 169.
— Carbolsäure etc. 170.
— Consistenz 167.
— flüchtige Stoffe 169.
— Harz 169.
— Kreosot 170.
— Säuren 170.
— Salpetersäureprüfung 171.
— schleimige Stoffe 171.
— Schmierfähigkeit 172.
— Schwefelsäureprüfung 171.
— specifisches Gewicht 167.
— ungelöste Bestandtheile 171.
Massen (Thonwaaren-) 1042.
— Trockengewicht 1043.
— Trockengewichtsbestimmung der königlichen Porcellanmanufactur zu Charlottenburg 1043.
Mattkohle 14.
Mc Creath-Ullgren's Kupferammoniumchloridmethode 216.
Melasse bei der Rübenzuckerfabrikation 782.
— Elutionsverfahren zur Entzuckerung derselben 786.
— Entzuckerung 785. 789.
— Erschöpfungsgrad 784.
— für Spiritusfabrikation 857.
— Gährversuch 858.
— Osmoseverfahren zur Entzuckerung 785.
— Schwergährigkeit 858.
— specifisches Gewicht 785.
— Zuckerbestimmung in der für Spiritusfabrikation verwendeten 857.
Melassekalk 786.
Mennige 972.
— für Glas 1054.
Mergel 999.
— für Glas 1053.
Messing 289. 353.
Metalle (ausser Eisen) 250.
— colorimetrische Methoden 256.
— Durchschnittsprobe 251.
— elektrolytische Methoden 256.
— Löthrohrproben 254.

Metalle, maassanalytische Proben 256.
— Nässprobe 252.
— nasser und trockner Weg combinirt 257.
— Probirmethoden 252.
— Zerkleinerung 252.
Methylalkohol s. Holzgeist.
Methylanilin für Methylanilinviolett 987.
Methylanilinviolett 987. 988.
— Verhalten auf der Faser 988.
Methylenblau 985.
— Verhalten auf der Faser 985.
Methyleosin s. Aethyleosin.
Methylviolett s. Methylanilinviolett.
Meyer's (Victor) Entflammungstemperaturbestimmung beim Petroleum 161.
Miargyrit 323.
Mikroskopische Prüfung des Wassers 11.
Milchsäure in vergohrenen Flüssigkeiten 875.
Michsäureferment 880.
Mimetesit 300.
Mineralöle 107. 115.
— Erstarrungspunkt 115. 121.
— fette Oele 172.
— Kohlungsrückstände 118.
— Kreosot 116.
— Maschinenschmieröl 166.
— specifisches Gewicht 117.
Mineralölrückstände, Leuchtgas 172.
Mineralphosphate, Aluminium 540.
— Eisen 540.
— Feuchtigkeit 540.
— Kohlensäure 540.
— Phosphorsäure 539.
Mitscherlich's Chromeisensteinanalyse 959.
— Polarisationsapparat 700.
Mittenzwey-Terreil's Gerbsäurebestimmung 921.
Mörtelvolumeter von Michaelis 599.
Mohr's Probe der Kupfererze 268.
Molybdänlösung für Handelsdüngeranalyse 517.
Molybdänmethode für Phosphorsäurebestimmung im Handelsdünger 520.
Mononatriumcarbonat 485.
— s. Bicarbonat.
Mononitroalizarin s. Alizarinorange.
Muffelgas, Salzsäuredarstellung 464.
Muffelofen, durch Gas heizbar 20.

N.

Napalin 992.
Naphtalinfarben 992.
Naphtalingelb 992.
Naphtometer von Parrish 155.
Nässprobe der Metalle 252.
Nassavaphosphat s. Mineralphosphate.
Natriumacetatlösung für Handelsdüngeranalyse 517.
Natriumcarbonatlösung (titrirt) für Handelsdüngeranalyse 518.
Natriumgoldchlorid 957.
Natriumhyposulfit 487.
Natriumstannat 962.
Natriumsulfat s. Sulfat.
Natronlauge (titrirt) für Handelsdüngeranalyse 519.
Natronseife 624.
Nessler's Reagens 7.
Neubauer-Löwenthal's Gerbsäurebestimmung 925.
Neugrün s. Malachitgrün.
Neusilber 353. 370.
— Wöhler's Analyse 371.
Nichtzucker beim Rübenzucker, Untersuchung 797.
— organische Säuren 797.
Nickel 353. 368.
— Hüttenproducte 368.
— Legirungen 369.
— Plattner's Probe 355.
— Trennung von Kobalt 364.
Nickelerze, Nickel 355.
— quantitative Analyse 368.
Nickelglanz 368.
Nickelhüttenproducte 368.
Nickelkies 368.
Nickelmünzen 369.
Nickelprobe von Erzen in Freiberg i. S. 403.
Nitrobenzol für Fuchsindarstellung 981.
Nitroglycerin 583.
— Salpetersäure 583.
— Schwefelsäure 583.
— Stickstoff 583.
Nitrometer von Lunge 426.
Nitrose 424.
— Chamäleonprobe 430.
— Mactear's Ammoniakmethode 429.
— Salpetersäure 425. 426. 430.
— salpetrige Säure 423. 425. 426. 430.
— Stickoxyd 424.
— Stickstoffsäuren in Summa 426.
— Untersalpetersäure 423.
Nobbe's Keimapparat 819.
Normalalkali 897. 899.
Normalammoniaklösung 898. 899.
Normalflamme 100.
Normalkochsalzlösung 315.
Normaloxalsäure 897.
— (Einzehntel-) für Gerbsäurebestimmung 927.
Normalsilberlösung 315.

O.

Oechelhäuser's Kohlensäurebestimmung im Leuchtgase 97.

Oele s. auch Fette.
— s. auch Mineralöle.
— Diagometer 612.
— elektrisches Leitungsvermögen 612.
— fette 607.
— leichte des Petroleums 166.
— Reactionen 613.
— Schwefelsäureeinwirkung 613.
— trocknende und nichttrocknende 613.
Oelsäure s. Oleïn.
Ofensauen aus Kupferhütten 284.
Oker, Untersuchungsmethoden von Erzen 398.
Oleïn 622.
Oleometer von Vohl 608.
Oleum für Alizarinroth 993.
Olivenöl, Verfälschung 618.
Orangé 2. 983.
Orlean 970.
— Verhalten auf der Faser 970.
Orsat's Analyse der Hochofengase 243.
Orseille 968.
— Probefärben 968.
— Verhalten auf der Faser 968.
— Zusätze von Blauholz- und Rothholzextract 968.
Osteolithen s. Mineralphosphate.
Otto's pyrometrische Thonprüfung 1027.
Oxalsäure für Dextrinbereitung 665.
— im Rübenzucker 804.
Oxymeter von Lüdersdorff 877.
Ozokerit 122.
— asphaltartige Beimischungen 124.
— Ausbeute 124.
— Betrieb 125.
— Bollankawachs 123.
— erdige Theile 123.
— Reinheit 123.
— Schmelzpunkt 122.
— Verfälschungen 123.
— Wasser 123.

P.

Paraffin s. auch Mineralöle 107. 118.
— für Lederbereitung 933.
— Schmelzpunkt, englische Methode 120.
— Schmelzpunktbestimmung nach dem Verein für Mineralölindustrie 118.
Paraffingehalt der Rückstände bei der Mineralölbereitung 172.
Parkes' Probe der Kupfererze 263.
Parkes-Steinbeck's Probe der Kupfererze 264.
Parrish's Naphtometer 155.
Pech für Bierfässer s. Brauerpech.
Pelouze's Probe der Kupfererze 262.
Penot'sche Chlorkalkprobe 512.
Persio s. Orseille.
Persoz' Gerbsäurebestimmung 916.
Peruguano, Asche des rohen 544.
— Feuchtigkeit im rohen 543.
Peruguano, Phosphorsäure im aufgeschlossenen 544.
— — im rohen 543.
— Stickstoff des aufgeschlossenen 544.
— — im rohen 543.
Petroleum 128.
— Abel's Prüfer 152.
— Bernstein's Prüfer 156.
— Betrieb 128. 133.
— Brennöl 129. 137.
— Destillationsprobe des Brennöls 138.
— Entflammbarkeit des Brennöls 142.
— Entflammungsminimum des Brennöls 143.
— Entflammungspunkt des Brennöls 143.
— Entflammungstemperatur 161.
— Entzündbarkeit des Brennöls 142.
— Farbe des Brennöls 137.
— Feuergefährlichkeit des Brennöls 141.
— fractionirte Destillation des Rohöls 130.
— für Solaröl 113.
— Geruch des Brennöls 137.
— Haas' Prüfer 162.
— leichte Oele 166.
— leichtsiedende Bestandtheile des Rohöls 165.
— Leuchtkraft des Brennöls 164.
— Meyer's (Victor) Entflammungstemperaturbestimmung 161.
— Naphtometer 155.
— Paraffingehalt des Rohöls 133.
— Parrish's Naphtometer 155.
— Petroleumprüfer 152.
— Raffination des Rohöls 128.
— Raffinationscontrole 135.
— Rohöl 128.
— Salleron-Urbain's Apparat zur Bestimmung des Entflammungspunktes 144.
— Säuregehalt des Brennöls 137.
— Saybolt-Tester's Petroleumprüfer 149.
— specifisches Gewicht des Brennöls 138.
— — des Rohöls 129.
— Tagliabue's Petroleumprüfer 147.
— Ueberführung in die Raffinerie 128.
— Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure 137.
Petroleumprüfer 147. 152.

Pfannengas, Salzsäuredarstellung 464.
Pfeifenthon 999.
Phenol aus Steinkohlentheer 979.
— für Pikrinsäure 988.
Phenolfarbstoffe 988.
Phenolphtaleïnlösung 898.
Phloxin 992.
Phosphate 538.
— Guanophosphate s. Guanophosphate.
— Knochenphosphate s. Knochenphosphate.
— Mineralphosphate s. Mineralphosphate.
Phosphorbronze 290.
Phosphorite s. Mineralphosphate.
Phosphorkupfer 290.
Phosphormethode für Sauerstoffbestimmung in Röstgasen 421.
Phosphorsäure, Ammonmolybdatmethode 207.
— Bestimmung 207.
Phosphorsäurebestimmung im Handelsdünger 520.
Phosphorzinn 961.
Photometer 99.
Photorheometer 103.
Phtalsäureanhydrid für Eosin 990.
Piëzometer 1005.
Pikrinsäure 586. 988.
— Verhalten auf der Faser 989.
Pincus' Batterie zur Elektrolyse der Kupfererze 272.
Pisani's Silberprobe 321.
Platinchlorid 450.
— Wiedergewinnung aus Rückständen 537.
Platinlösung für Handelsdüngeranalyse 520.
Plattner's Goldprobe durch chlorirendes Rösten 327.
— Probe auf Nickel und Kobalt 355.
Poirier (Farbstoff) 983.
Polarisationsapparat von Mitscherlich 700.
Polarisationsverfahren, Maassregeln 713.
Polaristrobometer 699.
Polybasit 323.
Porcellanthon 998.
Porphyr für Glas 1057.
Portlandcement 601.
— Alkalien 601.
— Bindekraft 602. 603.
— Normen 601.
— physikalische Beschaffenheit 601.
— Schwefel 601.
— Schwefelsäure 601.
— specifisches Gewicht 603.
— Streuverlust 601.
— Verpackung 601.
Potasche 493. 497.
Potasche, Alkalimetrie der rohen 495.
— amerikanische 497.
— Analyse der rohen 494.
— Analysenbeispiel für die rohe nach Mohr 495.
— Beispiel 498.
— Bikaliumcarbonat in der rohen 495.
— deutsche 497.
— Feuchtigkeit der rohen 494.
— für Glas 1054.
— illyrische 497.
— Kalium in der rohen 495.
— Kaliumchloridgehalt der rohen 495.
— Kaliumsulfat in der rohen 495.
— kasansche 498.
— Probeziehen der rohen 494.
— Rübenasche 497.
— russische 497.
— Sonnenblumenasche 498.
— Unlösliches in der rohen 494.
— Werth 497.
— Werthbestimmung 498.
Potaschenprobe der Bleierze 295.
Poudrette s. Latrinendünger.
Presshefe 857. 882.
— Gährkraft 882.
— mikroskopische Untersuchung 882.
Presshefenmaische, Stickstoffbilanz 879.
Pribram's Gerbsäurebestimmung 916.
Primasoda 484.
Primrose s. Aethyleosin 991.
Prinsep's Legirungen 52.
Proben von Erzen in Freiberg i. S. 402.
Probirmethoden (ältere) der Metalle 252.
— (neuere) der Metalle 255.
Pülpe 664.
Pulvergase 563. 567.
Pyrite, Fresenius' Schwefelbestimmung 411.
— für Schwefelsäure 410.
— Lunge's Schwefelbestimmung 412.
— Schwefel 410.
— Wildenstein's Schwefelbestimmung 412.
Pyromorphit 300.

Q.

Qualität der Brennstoffe 30.
Quarzmehl 999.
Quarzsand 999.
Quecksilber 372. 377.
— Eschka's Quecksilberprobe 373.
— Zinnober 377.
Quecksilbererze, quantitative Analyse 377.
— Quecksilber 373.
Quecksilberproben 372.

Quecksilberthermometer zur Messung hoher Temperaturen 46.
Quercitron 969.
— Verhalten auf der Faser 969.
Quercitronextract 969.

R.

Reich's Schwefeldioxydbestimmung in Röstgasen 414.
Reimann's Kartoffelwage 861.
Reinigungsmasse (für Leuchtgas) 89.
— Ammoniak 91.
— Ammonrhodanid 91.
— Ammonsulfat 91.
— Cyan 91.
— Eisen 91.
— Schwefel 90.
Reis s. Cerealien.
Reischauer's Maischapparat 824.
Resorcin für Eosin 990.
Richter's abgekürzte Thonanalyse 1021.
— pyrometrische Thonprüfung 1028.
Rocceline 983.
Röstgase (Schwefelsäurefabrikation) 442.
— Kaliumpyrogallusmethode zur Sauerstoffbestimmung 419.
— Phosphormethode zur Sauerstoffbestimmung 421.
— Reich's Schwefelbestimmung 414.
— Sauerstoff 418.
— Schwefeldioxyd 414.
Rohanthracen aus Steinkohlentheer 979.
— für Alizarinroth 992.
Roheisen 214.
— Brommethode zur Schwefelbestimmung 229.
— Chrom 233.
— Eggertz' Kohlenstoffprobe 223.
— — Schwefelprobe 227.
— Eisen 232.
— Eisenchloridmethode zur Schwefelbestimmung 231.
— gebundener Kohlenstoff 223.
— Graphit 222.
— Kohlenstoff 215.
— Mangan 232.
— Phosphor 226.
— Probenehmen 214.
— qualitative Prüfung 215.
— quantitative Trennungen 231.
— — Untersuchung 215.
— Schwefel 227.
— Silicium 225.
— Verbrennungsmethode zur Kohlenstoffbestimmung 219.
— Wolfram 233.
Rosanilin für Anilinblau 983.
Rosanilinblau s. Anilinblau.
Rose'sches Metall 382.
Rothbleierz 301.
Rothgültigerz 323.
Rothholz 965.
Rothholzextract 965.
— Verhalten auf der Faser 966.
Rothkupfererz 279.
Rothnickelkies 368.
Rothzinkerz 350.
Rüben, Zucker s. Rübenzucker.
Rübenasche 497.
Rübenzucker 688. 789 (s. a. Zuckerrüben).
— Abfalllauge 690.
— Abfallstoffe 689.
— Absüsser 690.
— Aepfelsäure 804.
— Albumin 807.
— Ammoniak 806.
— Asparagin 807.
— Betain 808.
— Brüdenwasser 689.
— Cellulose 809.
— Citronensäure 804.
— Dicksaft 689. 690.
— Dünnsaft 689.
— Elution 690.
— Elutionsverfahren 786.
— Essigsäure 803.
— Fallwasser 690.
— Filtration 689.
— Füllmasse 690.
— — s. Füllmasse.
— Gummi 810.
— Inversionsmethode 691. 719.
— Invertzucker 793. 810.
— Legumin 807.
— Leucin 807.
— Mannit 810.
— Melasse 690.
— — s. Melasse.
— Mitscherlich's Polarisationsapparat 700.
— Nachproducte 691.
— Nichtzucker s. Nichtzucker.
— Nichtzuckeruntersuchung 797.
— organische Säuren 802.
— Osmose 690.
— Osmoseverfahren 785.
— Osmosewasser 690.
— Oxalsäure 804.
— Parapectin 809.
— Pectin 809.
— Pectose 809.
— Polarisationsmethode 691. 699.
— Polaristrobometer 699.
— Raffinationswerth 793.
— Rendement 793.
— Rübengummi 810.
— Saccharimeter 692. 699.
— Saccharimetrie 691.
— Saftgewinnung 689. 743.

Rübenzucker, Salpetersäure 806.
— Saturation 689.
— Saturationsgas 689.
— Scalenaräometer 692.
— Scheibler's Bestimmung des Raffinationswerthes 793.
— Scheibler-Ventzke's Polarisationsapparat 705.
— Scheidesäfte 689.
— Scheideschlamm 689.
— Scheidung 689.
— Soleil's Polarisationsapparat 705.
— specifische Gewichtsmethode 691.
— Stickstoff 805.
— stickstoffhaltige organische Substanzen 805.
— Syrupe 690.
— — s. Syrupe.
— Trimethylamin 808.
— Tyrosin 807.
— unorganische Säuren 802.
— Verdampfung 689.
— Wasser 790.
— Zucker 790.
— Zuckerrübensaft s. Zuckerrübensaft.
Rüböl, Verfälschung 618.
Rückstände bei der Mineralölbereitung, Paraffingehalt 172.
Rüdorff's Kohlensäurebestimmung im Leuchtgase 85.
— Werthbestimmung des Eisessigs 906.
Rumford's Calorimeter 33.

S.

Saccharimeter 692. 699.
— von Balling 652.
Saccharimetrie 691.
Saccharometer 864.
— zur Controle der Bierbereitung 815.
Säuregelb 983.
Säuren in vergohrenen Flüssigkeiten 875.
Saffior 966.
— Verhalten auf der Faser 966.
Safflorcarmin 966.
Saffranin 982.
— Verhalten auf der Faser 982.
Safrosin 991.
— Verhalten auf der Faser 991.
Salinenbetrieb 447.
Salleron-Urbain's Apparat zur Bestimmung des Entflammungspunktes des Petroleums 144.
Salmiak aus Gaswasser 460.
Salpeter, Analyse 552.
— Chlor 551.
Salpeter für englische Schwefelsäure 406. 414.
— für Schiesspulver 551.
— Kaliumnitratbestimmung im Kochsalz 458.
— Natriumnitrat 552.
— Wasser 551.
Salpetergase in Boden- und Tropfsäure bei der Schwefelsäuredarstellung 421.
Salpeterprobe, französische 456.
— österreichische 456.
Salpeterproben 456.
Salpetersäure 444.
— für Dextrinbereitung 665.
— für englische Schwefelsäure 407.
— für Stärkezucker 669.
— in der Nitrose 425. 426. 430.
Salpetrige Säure in den, in den Gay-Lussac eintretenden Gasen 423.
— — in der Nitrose 423. 425. 426. 430.
Salzsäure 463.
— Condensation 464.
— Condensationscontrole 464.
— Fingerpumpen 464.
— für Dextrinbereitung 665.
— für Rübenzucker 688.
— Gehalt 466.
— Lunge's Absorptionsapparat 464.
— Muffelgas 464.
— Pfannengas 464.
— Rübenzuckerbereitung 742.
— Stärke 464.
— Verunreinigungen 468.
Sammelgefässe für Hochofengase 237.
Sand für Glas 1053.
Sandkohlen 24.
Santelholz 966.
— Verhalten auf der Faser 966.
Saturation des Zuckerrübensaftes 762.
Saturationsgase, Kohlendioxyd 764.
— Scheibler's Kohlendioxydbestimmung 765.
— Schwefeldioxyd 763.
— Schwefelwasserstoff 763.
— Stammer's Kohlendioxydbestimmung 764.
Saturationsschlamm 770.
— Stickstoff 772.
— Wasser 770.
— Zucker 770.
Sauerstoffbestimmung in Röstgasen 419.
Saybolt-Tester (Petroleumprüfer) 149.
Scalenaräometer 692.
Schaffner'sche Zinkbestimmung in den Zinkerzen 341.
Scharlach 3B 983.
Schattenmann's Leimprobe 945.
Scheibler's Bestimmung des Raffinationswerthes des Rübenzuckers 793.

Scheibler's Calciumcarbonatbestimmung 735.
— directe Zuckerbestimmung in den Rüben 724.
— Kohlendioxydbestimmung in den Saturationsgasen 765. 766.
— Nichtzuckerbestimmung im Zuckerrübensafte 759.
— Wasserbestimmung in der Stärke 661.
Scheibler-Ventzke's Polarisationsapparat 705.
Scheidesäfte, Alkalität 772.
— Trockensubstanz 772.
— Zucker 772.
Scheidung des Zuckerrübensaftes 762.
Schiessbaumwolle 585.
— Stickstoff 586.
Schiesspulver 551. 554.
— Abbey's Dichtigkeitsprobe 561.
— Analyse 554. 580.
— Ballistisches Pendel zur Probe 572.
— Brell's Chronograph 579.
— Brisanz 576.
— calorimetrische Versuche 568.
— chronoskopische Proben 577.
— Dichte 557.
— Ersatzmittel 579.
— Explosionsproducte 562.
— Feuchtigkeit 554.
— Gase 563.
— Heeren's Dichtigkeitsprobe 558.
— Kohle 556.
— Leistungsfähigkeit 568.
— physikalische Untersuchung 557.
— Proben 570.
— Rückstand 562. 566.
— Salpeter 554.
— Schwefel 555.
— Spandauer Dichtigkeitsprobe 558.
— Uchatius' Probe 572.
— — Salpeterbestimmung 555.
— Wagner's Probe 571.
— Wirkung 577.
Schlacken vom Eisen 234.
Schlämmanalyse des Thones 1001.
Schlempe 886.
— Alkohol 875.
Schlösing's Essigsäurebestimmung im Rübenzucker 803.
Schmelzgüter in Clausthal 397.
Schmiere s. Schmiermittel.
Schmiermittel 630.
— Albrecht's Beständigkeitsprobe 643.
— Bailey's Pendel-Probirapparat 632.
— Beständigkeit 642.
— Coleman's Consistenzprobe 646.
— Consistenz 645.
— Consum 635.
Schmiermittel, Dauer der Schmierfähigkeit 635.
— Dynamometer 633.
— Mac Naught's Schmierprobeapparat 631.
— Reibungswiderstand 630.
— Schmierprobenapparat der franz. Ostbahn 633.
— — der Paris-Lion-Mittelmeerbahn 639.
— Schmierprobenapparate 630.
— Schmierwerth 630.
— Thurston-Henderson's Schmierprobenapparat 636.
Schmieröl s. Maschinenschmieröl.
Schöne's Schlämmanalyse 1003.
Schrot 307.
Schüttelapparat von Gay-Lussac 317.
Schützenberger-Reisler's Probe der Kupfererze 268.
Schulze's Schlämmanalyse des Thones 1002.
Schwärze s. Beinschwarz.
— für Ceresin 124.
Schwarz, Probe der Kupfererze 268.
Schwarze's Apparat, specifisches Gewicht der Kartoffel 654.
Schwarzkupfer 287.
— in Oker 400.
Schweelkohle, Wasser 108.
— Werth zur Schweelerei 108.
Schweelkohlen, Theer 113.
Schweelkohlentheer, fractionirte Destillation 114.
— Schmelzpunkt 113.
— specifisches Gewicht 113.
Schweelversuche 109.
Schwefel 552.
— Arsen 553.
— Asche 409.
— Eisen 553.
— für englische Schwefelsäure 405.
— Roheisen 227.
— zur Darstellung der englischen Schwefelsäure 409.
Schwefelantimon 392.
Schwefelbestimmung im Leuchtgase 96.
— in Erzen in Oker, Rammelsberger Erze 400.
Schwefeldioxyd in den Gasen, welche in den Gay-Lussac treten 423.
Schwefelprobe von Erzen in Freiberg i. S. 403.
Schwefelregeneration aus dem Sodarückstande 488.
Schwefelsäure, Anemometer 422.
— Aräometer, rationelles 434.
— Baumé spindeln 434.
— Bleikammern s. Bleikammern.
— Controle der Bildung 407.
— Densimeter 441.

Schwefelsäure, englische 405.
— flüchtige Stoffe 433.
— für Ceresin 124.
— für Dextrinbereitung 665.
— für Paraffin 112.
— für Rübenzucker 688. 742.
— für Stärkezucker 669.
— Gay-Lussac-Thurm s. denselben.
— Gloverthurm s. Gloverthurm.
— Handelssäure 409.
— Kammersäure 407.
— Kiesabbrände 442.
— Kiese 405.
— Kiesofengase 407.
— Nitrose s. Nitrose.
— Pyrite s. Pyrite.
— qualitative Prüfung 432.
— rauchende 442.
— Refractionsgrade des Salpeters 406.
— reine verdünnte für Gerbsäurebestimmung 927.
— Röstgase s. Röstgase.
— Röstprodukte 442.
— Salpeter 406.
— Salpeter s. Salpeter.
— Salpetersäure 407.
— salpetrige Säure-Verlust 431.
— Säurebestimmung 433.
— Schwefel 405.
— Schwefel s. Schwefel.
— Schwefelwasserstoff zur Reinigung 409.
— schweflige Säure-Verlust 431.
— (titrirt) für Handelsdünger 518.
— Verluste an schwefliger Säure und Salpetersäure bei der Fabrikation 431.
— Verunreinigungen 442.
— volumetrische Bestimmung 441.
Schwefelsäureprobe der Bleierze 294.
Schwefelwasserstoff zur Reinigung der Schwefelsäure 409.
Schwefligsäure für Stärkezucker 670.
Scrubberthätigkeit, Controle derselben nach Tieftrunk 84.
Secundasalz s. Sodasalz.
Sefström's Gebläseofen 1028.
Seger-Aron's rationelle Thonanalyse 1022.
Seife 624.
— Alkali 627.
— Beimengungen 629.
— Fettsäure 625.
— Fettseife 624.
— Harz 629.
— Harzseife 624.
— Kaliseife 624.
— Leimseife 624.
— Natronseife 624.
— Suden 624.
Seife, unverseiftes Fett 627.
— Wasser 625.
— Wasserglas 629.
Seifenlösung zur Härtebestimmung des Wassers 8.
Seifensieden 624.
Sickel's Alkoholmethode zur Bestimmung des Zuckergehaltes des Zuckerrübensaftes 755.
Siemens' Widerstandspyrometer 62.
Silber 308.
— gediegen 322.
— Legirungen 324.
— Reinheit 323.
— Scheidung von Gold 329.
— Werthbestimmung 324.
Silberbestimmung in Erzen in Clausthal 398.
Silbererze, Ansiedeprobe 310.
— Bleiprobe 313.
— Durchschnittsprobe 309.
— Gay-Lussac's Schüttelapparat 317.
— — Titrirmethode 315.
— Krätzen 313.
— Löthrohrprobe 313.
— Pisani's Probe 321.
— Proben 309.
— Silber 309.
— Tiegelprobe 312.
— quantitative Analyse 322.
— Vogel's Probe 321.
— Volhard's Probe 319.
Silberglanz 322.
Silbernitrat 956.
Silberprobe von Erzen in Freiberg i. S. 402.
Silbersalze 956.
Silicium, Roheisen 225.
Sinterkohlen 24.
Smalte 369.
Soda 469.
— Analyse der rohen 471.
— Calciumcarbonat 470.
— für Glas 1054.
— für Rübenzucker 688. 743.
— für Stärkezucker 670.
— für Ultramarin 975.
— Kohle 470.
— krystallisirte 484.
— Mutterlauge s. Sodamutterlauge.
— Natriumsulfat der rohen 472.
— Primasoda 484.
— raffinirte 484.
— rohe 470.
— Rohlauge s. Sodarohlauge.
— Rückstände s. Sodarückstand.
— Schwefelalkali der rohen 471.
— Secundasoda s. Sodasalz.
— Sodasalz s. Sodasalz.
— Sulfat 469.
— Werthbezeichnung 478.

Sodamutterlauge 477.
— Eisensulfid 477.
— Natriumcarbonat 477.
— Natriumchlorid 477.
— Natriumhydroxyd 477.
— Natriumhyposulfit 477.
— Natriumsulfat 477.
— Natriumsulfid 477.
Sodarohlauge 473.
— Alkali 473.
— Analyse 473.
— Natriumchlorid 473.
— Natriumcyanid 475.
— Natriumhydroxyd 475.
— Natriumrhodanid 475.
— Natriumsulfat 473.
Sodarückstände, Schwefel 488.
— Schwefelregeneration 488.
Sodarückstand 476.
— Alkali, welches beim Auslaugen desselben zurückbleibt 476.
— Alkalicarbonat 476.
— Alkalihydroxyd 476.
Sodasalz 480.
— Alkalinität 484.
— Analyse 483.
— Auflösung 483.
— Natriumhydroxyd 484.
— Probeziehen 480.
Soleil's Polarisationsapparat 705.
Solidgrün s. Malachitgrün.
Sombrerophosphat s. Mineralphosphate.
Sonnenblumenasche 498.
Soolen 447.
Spandauer Dichtigkeitsprobe des Schiesspulvers 558.
Specifisches Gewicht des Leuchtgases 103.
Speiskobalt 368.
Spiritus 857. 882.
— Alkohol 2.
— aus Kartoffeln 858.
— aus Körnerfrüchten 862.
— aus Malz 863.
— aus Melasse 857.
— Ausnutzung des Rohmaterials 877.
— aus Zuckerrüben 857.
— Denaturirung des für die Essigsäurefabrikation verwendeten 888.
— für Essigfabrikation 888.
— Fuselöl 882. 886.
— Gährungsgleichung 877.
— Rohstoffe 857.
— Stärke 882.
— süsse Maische s. Maische.
— Thermoalkoholometer 882.
— Unreinlichkeitsquotient 878.
— vergohrene Maische s. Maische.
Spiritusessig 888.
Stammer's Farbenmaass für Zuckerrübensaft 774.
Stammer's Kohlendioxydbestimmung in den Saturationsgasen 764.
Stärke, Abfallstoffe 664.
— aus Cerealien 660.
— aus Kartoffeln 649.
— Beimengungen 664.
— Bloch's Fecumeter 662.
— (Kartoffelstärke), Stärkemehl 669.
— Scheibler's Wasserbestimmung 661.
— Stärkezucker s. Stärkezucker.
— Umwandlung in Maltose bei der Bierbereitung 824.
— Untersuchung 665.
— Vermischungen verschiedener Sorten 664.
— Waschwässer 664.
— Wasser 661.
Stärkemehl, Verfälschungen 663.
Stärkezucker 668. 669.
— Anthon's Bestimmung 672.
— Betrieb 670.
— Darstellung 668.
— Fehling'sche Traubenzuckerbestimmung 674.
— quantitative Bestimmung 671.
— Syrupe 670.
— Traubenzucker 671.
— Untersuchung 670.
— vergährbare Substanz 673.
Stassfurter Industrie 448.
Stearin 621. 622.
— Betrieb 621.
— Cocosöl 622.
— für Paraffinkerzen 113.
— Neutralfette 622.
— Paraffin 622.
Steingut 1042.
Steinkohle 13. 16. 18.
— Asche 82.
— für Leuchtgas 81.
— Kohlenstoff 81.
— Schwefel 81.
— Stickstoff 81.
— Wasserstoff 81.
Steinkohlentheer, Abscheidung des Wassers 977.
— alkalinische Auszüge aus den Destillationsproducten 978.
— Anthracen 978.
— Destillation 977.
— leichte Oele 977. 978.
— Naphtalin 978.
— Phenol 978.
— Rohanthracen 978.
— schwere Oele 977. 978.
— Vorlauf 977.
— Farbstoffe 977.
Steinle-Hartung's Graphitpyrometer 42.
Stickgas, Absorptionstabelle 531.
— Gewichtstabelle 532.

Stickoxyd in den in den Gay-Lussac eintretenden Gasen 423.
Stickoxydul in den in den Gay-Lussac eintretenden Gasen 423.
Stickstoffbestimmung im Handelsdünger 524.
Stickstoffdünger 542.
Stickstoffsauerstoffverbindungen in den in den Gay-Lussac eintretenden Gasen 423.
Stöckmann's Analyse der Hochofengase 242.
Stohmann's Apparat, specifisches Gewicht der Kartoffeln 652.
Storer-Mohr's Probe der Bleierze 297.
Streng's Probe der Bleierze 295.
Sulfat 461.
— De Koninck's Analyse 463.
— für den Verkauf 461.
— für Glas 1055.
— für Sodafabrikation 462.
— für Ultramarin 975.
— Natriumchloridgehalt des Sulfats für den Verkauf 462.
— zur Sodabereitung 469.
Superphosphate, Phosphorsäure 540.
Syrup aus Stärke 670.
Syrupe bei der Rübenzuckerfabrikation 782. 784.

T.

Tabellen (Aluminsalze, Aluminiumsalze), Alaun, Concentrationsgrad der Rohlauge 951.
— (Bier) Würze, Extractgehalt 851.
— (Brennstoffe), Zusammensetzung 28.
— — Calorimeter von Weinhold 68.
— (Chlorkalk), Grade 511.
— (Eisen), Zuschläge zu den Eisenerzen bei der Schmelzprobe 177.
— (Fette und Oele), Reactionen der Fette und Oele 616.
— (Handelsdünger), Düngeranalyse, Berechnung der gesuchten Substanz aus der gefundenen 549.
— — Stickstoff, Absorption 531.
— — — Gewicht eines Cubikcentimeters 532.
— (Holzessig), Essigsäure, Wassergehalt 906.
— (Holzgeist), Essigsäure, Concentration 908.
— (Leder), Aufnahme von Wasser 939.
— (Leder), Gerbsäurebestimmung nach dem specifischen Gewicht 919.
— (Petroleum), Raffinationscontrole 135.
Tabellen (Rübenzucker), Balling's Grade 694.
— — Brix' Grade 694.
— — Calciumcarbonat aus der Menge der Kohlensäure 741.
— — — aus der Menge von Kohlendioxyd 731.
— — Hundertpolarisation 791.
— — Kalkmilch für Saturation des Zuckerrübensaftes, Gehalt 763.
— — Kartoffeln, Procent-, Trocken- und Stärkegehalt 812.
— — Kohlendioxyd, Gewicht aus dem Volum 740.
— — Nichtzucker, organische Säuren 798.
— — Polarisation, wirkliche 715.
— — Salzsäure, die erforderlich zur Entfernung einer bestimmten Menge Calciumcarbonat aus der Knochenkohle 780.
— — Zucker, specifisches Gewicht 694.
— — Zuckerrübensaft, Farbe 776.
— — — Polarisation 740.
— (Salzsäure), Gehalt 467.
— (Salpetersäure), Gehalt 445.
— (Schwefelsäure), Aräometer, Vergleichung 434.
— — Productionscontrole 408.
— — rauchende 444.
— — Säuregehalt der wässerigen 435.
— (Seife), Kernseife aus Fett 624.
— (Soda), Aetznatron, weisses, Zusammensetzung 486.
— (Soda), Zusammensetzung verschiedener Sorten 479.
— (Spiritus), alkoholische Flüssigkeiten, specifisches Gewicht bei verschiedenen Temperaturen 883.
— — Kartoffeln, Stärke- und Trockengehalt nach dem specifischen Gewicht 860.
— — Maische, Zuckerbestimmung nach specifischem Gewicht und Graden von Beaumé 865.
— (Spiritusessig), Essigsäure Gehalt an Hydrat 892.
— (Stärke), Stärkegehalt der Kartoffel 650.
— (Stärke), Wassergehalt 662.
— (Traubenzucker), Reinheit 672.
— (Traubenzucker), Traubenzuckermenge aus der Menge des aus Fehling'scher Lösung niedergeschlagenen Kupferoxyduls 681.
— (Wasser), Härte 9.
Tafelleim 944.
— chemische Prüfung 945.
— Gehalt 945.

Tafelleim, Glutin 945.
— Lipowitz's Probe 945.
— mechanische Prüfung 945.
— Schattenmann's Probe 945.
— Verunreinigungen 947.
— Wasser 944.
— Weidenbusch's Probe 946.
Tagliabue's Petroleumprüfer 147.
Talg für Lederbereitung 933.
Tanninlösung für Gerbsäurebestimmung 926.
Tellurgold 385.
Tetrajodfluorescein-Natrium 990.
— — Verhalten auf der Faser 990.
Theer, Schweelkohlentheer 113.
— — s. a. Schweelkohlentheer.
— Steinkohlentheer s. Steinkohlentheer.
Theerbestimmung im Leuchtgase 88.
Theerdestillation 977.
Thermoalkoholometer 882.
Thierkohle, reine für Gerbsäurebestimmung 927.
Thon 998.
— Alkalien 1020.
— Anziehungswasser 1014.
— Bindevermögen 1038.
— Bischof's pyrometrische Thonprüfung 1028.
— Bleiglasuren s. Glasuren.
— Brennprocess 1047.
— chemische Analyse 1013.
— Classification nach Bischof 1034.
— Eisenoxyd 1017.
— Feinsand 1002.
— Flussmittelverhältniss 1025.
— Glasuren s. Glasuren.
— Grobsand 1002.
— humushaltiger 999.
— Kalium 1020.
— Kalk 1019.
— kalkfreier 999.
— kalkhaltiger 999.
— Kieselsäure 1015.
— Kieselsäureverhältniss 1025.
— Magnesia 1019.
— Massen s. Massen.
— mechanische Analyse 1000.
— Mischung s. Massen.
— Natrium 1021.
— organische Substanz 1014.
— Otto's pyrometrische Prüfung 1027.
— Piëzometer 1005.
— Plasticität 1039.
— Porosität 1040.
— Probenahme 1000.
— pyrometrische Untersuchung 1024.
— Richter's abgekürzte Analyse 1021.
— — pyrometrische Thonprüfung 1028.
Thon, Sand 1016.
— Schlämmanalyse 1001.
— Schluff 1001.
— Schöne's Schlämmanalyse 1003.
— Schulze's Schlämmanalyse 1002.
— Schwindung 1040.
— Sedimentation 1002.
— Seger-Aron's rationelle Thonanalyse 1022.
— Staubsand 1002.
— Thonerde 1017.
— Thonsubstanz 1001.
— Wasser 1014.
— wasserlösliche Bestandtheile 1014.
— Ziegelthon 1026.
Thonwaaren 997.
— dichte 997.
— poröse 997.
Thran für Lederbereitung 934.
— Verfälschung 619.
Thurston-Henderson's Schmierprobenapparat 636.
Tieftrunk's Ammoniakbestimmung im Leuchtgas 83.
— Controle der Scrubberthätigkeit 84.
— Theerbestimmung im Leuchtgase 88.
Tiegel zur Schmelzprobe der Eisenerze 178.
Tiegelprobe goldführender Gesteine 327.
— Tiegelschmelzofen zur Schmelzprobe der Eisenerze 178.
Töpferthon 999.
Torf 16. 18.
Traubenzucker, Herstellung des reinen 676.
— Nachweis 671.
— s. Stärkezucker.
Treber, Stickstoff 878.
— Untersuchung 864.
Tropaeolin 00 983.
Twaddle's Aräometer 951.

U.

Uchatius' Pulverprobe 572.
— Salpeterbestimmung im Schiesspulver 555.
Ultramarin, Alaunbeständigkeit 976.
— Beimengungen 975.
— blaues 974.
— Druckproben 975.
— Farbenreichthum 975.
— Feinheit 975.
— Haltbarkeit 975.
— Reinheit der Nuance 975.
— Verhalten gegen Reagentien 975.

Untersalpetersäure in den in den Gay-Lussac eintretenden Gasen 423.
— in der Nitrose 423.
Untersuchungsmethoden von Erzen, die auf einigen Hüttenwerken üblich sind 397.
Uranlösung (titrirt) für Handelsdüngeranalyse 517.
Urantitirmethode für Phosphorsäurebestimmung im Handelsdünger 522.
Urgesteine für Glas 1057.

V.

Varrentrapp-Will-Peligot'sche Stickstoffbestimmung 526.
Valentin-Tieftrunk's Schwefelbestimmung im Leuchtgase 92.
Verbrennungsmethode zur Kohlenstoffbestimmung im Roheisen 219.
Vergasbarkeit der Brennstoffe beim Verkoken 30.
Vertacide s. Helvetiagrün 987.
Victoriagrün s. Malachitgrün.
Victoriaorange 989.
— Verhalten auf der Faser 589.
Violet de Paris s. Methylanilinviolett.
Viscosimeter 831.
Vogel's Silberprobe 321.
Volhard's Probe der Kupfererze 269.
— Silberprobe mittelst Ammonrhodanid 319.
Vohl's Oleometer 608.

W.

Wagner's Gerbsäurebestimmung 923.
— Pulverprobe 571.
Walkerde 999.
Waschprobe goldführender Gesteine 326.
Wasser 1.
— Ammoniak 7.
— Bestandtheile 1.
— Calcium 10.
— Chlor 2.
— Durchschnittsprobe 2.
— Eisen 10.
— — in dem für Essigfabrikation verwendeten 889.
— für Bierbereitung 816.
— für Essigfabrikation 888.
— für Lederbereitung 932.
— für Stärkefabrikation 660.
— Härte 8.
— Härtebestimmung des für Essigfabrikation verwendeten 889.
— Magnesium 10.
— mikroskopische Prüfung 11.
— Natriumchlorid in dem für Essigfabrikation verwendeten 889.
Wasser, organische Bestandtheile 2. 11.
— Rückstand 2.
— Salpetersäure 3.
— salpetrige Säure 2.
— Schwefelsäure 6.
— Seifenlösung zur Härtebestimmung 8. 889.
— Vorkommen des für gewerbliche Zwecke verwendeten 1.
Wau 969.
— Verhalten auf der Faser 969.
Weichblei 302.
— Freiberg i. S. 403.
Weidenbusch's Leimprobe 946.
Wein, Alkohol 888.
Weinhold's Calorimeter 57.
Weissbleierz 300.
Weissnickelkies 368.
Werkblei 302. 307.
— in Clausthal 397.
— in Oker 400.
Werthbestimmung des Silbers 324.
Westphälische Kohlen 24.
Widerstandspyrometer 62.
— elektrisches 62.
Wildenstein's Gerbsäurebestimmung 917.
— Schwefelbestimmung in Pyriten 412.
Winkler's Kobaltprobe 359.
Wismuth 373.
— Legirungen 382.
— Trennungen von anderen Metallen 379.
— Verunreinigungen 381.
Wismutherze, Wismuth 378.
Wöhler'sche Neusilberanalyse 371.
Würze, Asche 833.
— Dextrin 829.
— Farbengrad 831.
— Farbenmaass von Stammer 832.
— Maltose 827.
— Naturwürze 833.
— Proteïnstoffe 829.
— Reischauer's Viscosimeter 831.
— Säure 830.
— Stammer's Colorimeter 831.
— Stammwürze 840.
— stickstoffhaltige Bestandtheile 829.
— Vollmundigkeit 831.

X.

Xylidin-Ponçeau 983.

Z.

Zerkleinerung der Metalle 252.
Zink 337.
— Legirungen 352.

Zink, Verunreinigungen 351.
Zinkabfälle 352.
Zinkbestimmung 338.
— in Erzen in Oker 400.
Zinkblende 350.
— Schwefelgehalt der abgerösteten 338.
Zinkenit 299.
Zinkerze, Chamäleonmethode zur Zinkbestimmung 345.
— Galetti's Zinkbestimmung 344.
— Kaliumferrocyanidmethode zur Zinkbestimmung 344.
— quantitative Analyse 350.
— Schaffner's Zinkbestimmung 341.
— Zink 338.
Zinkprobe von Erzen in Freiberg i. S. 403.
Zinksalze 957.
Zinkstaub 352.
Zinkvitriol 957.
Zinkweiss 976.
Zinn 383.
— Legirungen 390.
— Schlacken 388.
— Verunreinigungen 389.
Zinnchlorür 961.
Zinnchlorürlösung zum Titriren des Eisens 190.
Zinnchlorürmethode zur Eisenerzanalyse 190.
Zinnerze, deutsche Probe 383.
— englische Probe 384.
— Löthrohrprobe 384.
— Zinn 383.
Zinnober 377. 972.
Zinnsalz 961.
Zinnschlacken 388.
Zuckerbestimmung, directe der Rüben von Scheibler 724.
Zuckerkalk 786.
Zuckerlösung für Polarisationsversuche, Herstellung 716.
Zuckerrüben (s. a. Rübenzucker) 721.
— Diffusionsabflusswässer 761.
— Diffusionsrückstände 761.
— für Spiritusfabrikation 857.
— Mark 721. 722.
— Nichtzucker 757.
— Pressverfahrenrückstände 761.
Zuckerrüben, Probenahme 743.
— Rückstände s. Zuckerrübenrückstände.
— Saft s. Zuckerrübensaft.
— Wasser 721. 723.
— Zerkleinerung 743.
— Zucker 743.
— Zuckerbestimmung von Scheibler 724.
Zuckerrübenrückstände, Futterwerth 760.
— Stickstoff 760.
— Zucker 760.
Zuckerrübensaft, Alkalität 773.
— anorganischer Nichtzucker 760.
— Eisfeldt-Follenius' Zuckerbestimmung 751.
— Farbe 774.
— Filterabsüsswasser 777.
— Filtration 773.
— Kalk zur Scheidung 762.
— Nichtzucker 723.
— organischer Nichtzucker 759.
— Qualität 743.
— Quotient 723.
— Reinheitsfactor 723.
— Reinigungseffect 773.
— Säfte 772.
— Saturation 762.
— Saturationsgase s. Saturationsgase.
— Saturationsschlamm s. Saturationsschlamm.
— Scheibler's Nichtzuckerbestimmung 759.
— Scheidesäfte s. Scheidesäfte.
— Scheidung 762.
— Sickel's Alkoholmethode zur Zuckerbestimmung 755.
— specifisches Gewicht 723.
— Stammer's Farbenmaass 774.
— Trockensubstanz 723.
— Verdampfung 773.
— Zucker 723.
Zündhölzer 587.
— Analyse der Zündmasse 588.
— — Gegenprobe 590.
— Holzmassen 587.
— Reibfläche 590.
— Zündmasse 587. 588.